

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

10/500306

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. Juli 2003 (10.07.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/056061 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C23C 18/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/14784

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Dezember 2002 (27.12.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 63 892.2 27. Dezember 2001 (27.12.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

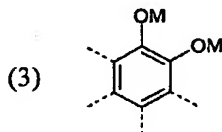
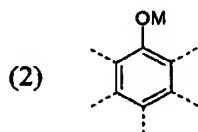
(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FERNANDEZ CON-ZALEZ, Monica [ES/DE]; Steubenstrasse 14, 69121 Heidelberg (DE). JÄGER, Hans-Ulrich [DE/DE]; Erschigweg 31, 67434 Neustadt (DE). NEUMANN, Peter [DE/DE]; Poststrasse 28, 68309 Mabbgeun (DE). WIT-TELER, Helmut [DE/DE]; Im Höhnhausen 16, 67157 Wachenheim (DE).

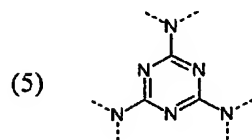
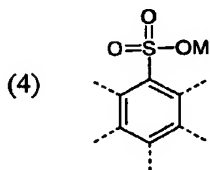
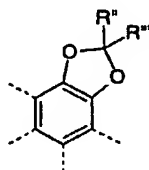
[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: POLYMER DERIVATIVES FOR THE TREATMENT OF METALS

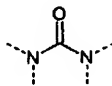
(54) Bezeichnung: DERIVATE VON POLYMEREN FÜR DIE METALLBEHANDLUNG



A
und/oder



A
und/oder



A
und/oder



A : AND/OR

Strukturelementen ausgewählt aus der Gruppe

(57) Abstract: The invention relates to a composition for treating metal surfaces and for separating metals or metal alloys from plastic surfaces, containing a) at least one polymer as component A made of structural element (1) and at least three structural elements from a group comprising (2), (3), (4), (5); b) water or another solvent suitable to solve, disperse, suspend, or emulsify the polymer as component B; c) optional surface-active compounds, dispersing agents, suspending agents, and/or emulsifiers as component C. The invention also relates to a method for treating a metal surface and a method for separating metals or metal alloys from a plastic surface, the metal surface or plastic surface being brought into contact with a polymer (component A). Also disclosed is the use of polymers (component A) to treat metal surfaces and separate metals or metal alloys from a plastic surface and polymers made of special components A'a, A'b, and A'c.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung zur Behandlung von Metalloberflächen sowie zur Abscheidung von Metallen oder Metalllegierungen auf Kunststoffoberflächen enthaltend a) mindestens ein Polymer als Komponente A aufgebaut aus dem Strukturelement (1) und mindestens drei

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 03/056061 A2



(74) **Anwalt: ISENBRUCK, Günter;** Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),

eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

bestehend aus (2), (3), (4), (5), b) Wasser oder ein anderes Lösungsmittel, das geeignet ist, das Polymer zu lösen, zu dispergieren, suspendieren oder zu emulgieren als Komponente B; c) gegebenenfalls oberflächenaktive Verbindungen, Dispergiermittel, Suspendiermittel und/oder Emulgiermittel als Komponente C. Des weiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Behandlung einer Metalloberfläche, sowie ein Verfahren zur Abscheidung von Metallen oder Metallegierungen auf einer Kunststoffoberfläche, worin die Metall- oder Kunststoffoberfläche mit einem Polymer (Komponente A) in Kontakt gebracht wird. Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung von Polymeren (Komponente A) zur Behandlung von Metalloberflächen sowie zur Abscheidung von Metallen oder Metallegierungen auf einer Kunststoffoberfläche und Polymere, aufgebaut aus speziellen Komponenten A'a, A'b und A'c.

Derivate von Polymeren für die Metallbehandlung

5

Die Erfindung betrifft Zusammensetzungen zur Behandlung von Metalloberflächen, Verfahren zur Korrosionsschutzbehandlung von Metalloberflächen, sowie die Verwendung von Polymeren zur Behandlung von Metalloberflächen. Des weiteren betrifft die Erfindung eine Zusammensetzung und ein Verfahren zur Abscheidung von Metallen oder Metallegierungen auf Kunststoffoberflächen.

15 Die Korrosion von Metallen stellt ein Problem bei der Herstellung, Verarbeitung und Verwendung von Gegenständen dar, die Metalle enthalten. Zur Verlangsamung oder Verhinderung der Korrosion werden daher Schutzfilme und Korrosionsinhibitoren eingesetzt. Während ein Schutzfilm permanent auf das Metall aufgebracht wird, wird ein Korrosionsinhibitor bevorzugt Stoffen, insbesondere flüssigen Mischungen zugesetzt, die bei Kontakt mit dem Metall Korrosion verursachen oder beschleunigen würden. Sowohl
20 die Schutzfilme als auch die Korrosionsinhibitoren können in Form von Polymeren vorliegen bzw. Polymere enthalten. Besonders interessant sind Zusammensetzungen, in denen kein toxisches Chromat verwendet werden muß. Solche Zusammensetzungen sind bereits aus dem Stand der Technik bekannt.

25

EP-A 0828 197 betrifft Formulierungen zur Entfernung von Photoresisten und Ätzresten von Halbleiteroberflächen, die Wasser, mindestens eine Aminoverbindung und einen Korrosionsinhibitor enthalten. Der Korrosionsinhibitor ist ausgewählt aus quartären Ammoniumsilikaten und oligomeren Kondensationsprodukten aus einem Katechol, einem

Aldehyd oder Keton und gegebenenfalls einer phenolischen Verbindung, bevorzugt einem Brenzkatechin-Formaldehyd-Oligomer.

5 US 6,130,289 betrifft wässrige Phenolharzdispersionen, wobei das Phenolharz aus der Umsetzung eines Phenolharzprecursors, bevorzugt eines Resols, und eines Modifiers, der eine ionische Gruppe, bevorzugt eine Sulfonat-Gruppe und eine mit dem Phenolharzprecursor reaktive Gruppe, bevorzugt eine Hydroxy- oder Hydroxyalkyl-Gruppe aufweist, erhalten wird. Diese Phenolharzdispersionen sind zur Beschichtung von Metalloberflächen geeignet.

10

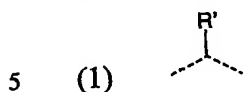
Aufgrund der Wichtigkeit und Anwendungsbreite von Korrosionsinhibitoren und Schutzfilmen für Metalloberflächen besteht ein großer Bedarf an Schutzfilmen und Korrosionsinhibitoren, deren Eigenschaftsspektren wie Haftung auf der Metalloberfläche, Inhibierungswirkung und hydrophober Charakter, den hohen Anforderungen, denen die behandelten Metalloberflächen gerecht werden müssen, genügen. Des weiteren sollen die Komponenten der Schutzfilme bzw. Korrosionsinhibitoren leicht und in genügender Menge zugänglich und möglichst preiswert sein.

20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung von Zusammensetzungen zur Oberflächenbehandlung von Metallen, die wenigstens eine der folgenden Verbesserungen der Metalloberfläche zur Folge hat: verbesserter Korrosionsschutz, verbesserte Haftung für nachfolgende Vergütungsschichten (z. B. Lackierung oder Metallabscheidung), Passivierung, glattere Oberfläche (beim Glänzen, Beizen, Elektropolieren). Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist weiterhin die Bereitstellung von
25 Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Metallen und von als Komponenten für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen geeigneten Polymeren, die den genannten Anforderungen genügen. Ferner sollen mit der vorliegenden Erfindung Zusätze für die Abscheidung von Metallen zur Verfügung gestellt werden. Des weiteren sollen
30 Zusammensetzungen und Verfahren zur Abscheidung von Metallen oder Metallegierungen auf Kunststoffoberflächen bereitgestellt werden.

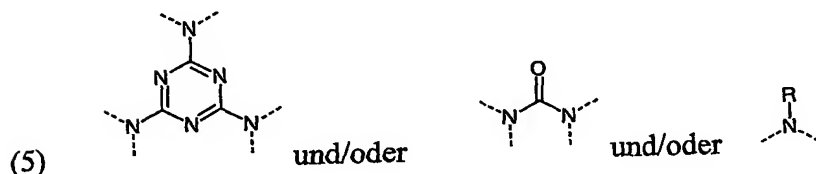
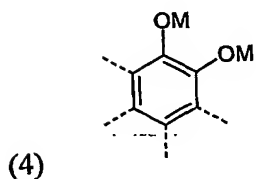
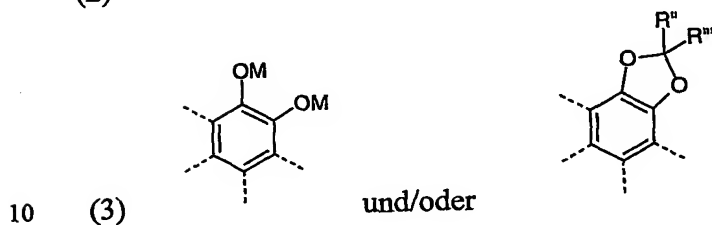
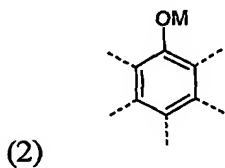
- 3 -

Diese Aufgabe wird gelöst durch eine Zusammensetzung zur Behandlung von Metalloberflächen enthaltend:

a) mindestens ein Polymer als Komponente A aufgebaut aus dem Strukturelement (1)



und mindestens drei Strukturelementen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus



worin

in Strukturelement (1)

15 R' Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkarylrest mit weniger als 31 Kohlenstoffatomen ist, der gegebenenfalls mit Alkylresten oder heteroatomhaltigen Gruppen, bevorzugt Chloro-, Hydroxy- oder Aminogruppen, substituiert sein kann oder durch Heteroatome, bevorzugt Stickstoff oder Sauerstoff, unterbrochen sein kann oder Doppelbindungen

- 4 -

enthalten kann; bevorzugt ist R' Wasserstoff oder C₁₋₆-Alkyl, C₁₋₆-Hydroxyalkyl, C₁₋₆-Aminoalkyl oder C₆₋₁₀-Aryl,

in Strukturelement (3)

R'' und R''' beliebige Reste mit einem Molekulargewicht von < 200 g/mol bedeuten, bevorzugt unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkarylreste, besonders bevorzugt Wasserstoff oder C₁₋₆-Alkyl- oder C₆₋₁₀-Arylreste,

in Strukturelement (2), (3) und (4)

M jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein Kation, bevorzugt ein Alkalimetallkation, besonders bevorzugt ein Natrium- oder Kaliumion bedeutet, oder ein zwei- oder mehrwertiges Kation, bevorzugt ein Erdalkalimetallkation oder Zn, Zr, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Al, Ce, V, besonders bevorzugt Magnesium, Calcium, Zink oder Mangan, wenn genügend zu kompensierende negative Ladungen vorhanden sind,

und

in Strukturelement (5)

R Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkarylrest, der gegebenenfalls mit Alkylresten oder heteroatomhaltigen Gruppen, bevorzugt Chloro-, Hydroxy- oder Aminogruppen, substituiert sein kann oder durch Heteroatome, bevorzugt Stickstoff oder Sauerstoff, unterbrochen sein kann; bevorzugt ist R Wasserstoff oder C₁₋₆-Alkyl, C₁₋₆-Hydroxyalkyl, C₁₋₆-Aminoalkyl oder C₆₋₁₀-Aryl;

b) Wasser oder ein anderes Lösungsmittel, das geeignet ist, das Polymer (Komponente A) zu lösen oder zu dispergieren, suspendieren oder zu emulgieren als Komponente B;

c) gegebenenfalls oberflächenaktive Verbindungen, Dispergiermittel, Suspendiermittel und/oder Emulgiermittel als Komponente C.

Diese erfindungsgemäße Zusammensetzung kann in allen Verfahren zur Metallbehandlung eingesetzt werden, insbesondere in solchen, bei denen Korrosion einer Metalloberfläche

auftreten kann. Solche Verfahren sind beispielsweise die Passivierung, insbesondere Phosphatierung von Metalloberflächen, bevorzugt chromatfrei, das Beizen von Metalloberflächen, die Versiegelung von Metalloberflächen sowie die Metallabscheidung auf Metalloberflächen, zum Beispiel durch Vernickeln, Verzinken, Verzinnen, Verkupfern oder Legierungsabscheidungen. Des weiteren können die Zusammensetzungen zur Herstellung von Lacken oder Rostumwandlern eingesetzt werden. In den genannten Verfahren, insbesondere bei der Passivierung von Metalloberflächen und der Abscheidung von Metallen auf Metalloberflächen bewirken die Zusammensetzungen enthaltend das erfindungsgemäß eingesetzte Polymer (Komponente A) eine gute Inhibierungswirkung und gute Haftung von Schutzfilmen bzw. von einer darüber aufgetragenen Vergütungsschicht (z.B. Lackschicht oder chemisch oder elektrochemisch abgeschiedenen Metallschichten) auf der Metalloberfläche. Des weiteren können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Abscheidung von Metallen auf Kunststoffoberflächen eingesetzt werden, beispielsweise bei der Leiterplattenherstellung.

Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen um korrosionsinhibierende Zusammensetzungen, die in Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Metallen eingesetzt werden, in denen eine Korrosion der Metalloberfläche auftreten kann oder die die Korrosion verhindern sollen.

20

Geeignete Metalloberflächen sind im allgemeinen technisch übliche Werkstoffe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminium- und Magnesiumlegierungen, Stahl, Kupfer, Zink, Zinn, Nickel, Chrom und technisch übliche Legierungen dieser Metalle. Weitere geeignete Metalloberflächen sind Edelmetalle, insbesondere Gold und Silber und ihre Legierungen. Weiterhin geeignet sind im allgemeinen technisch übliche Metallüberzüge, die chemisch oder elektrochemisch hergestellt werden können, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zink und dessen Legierungen, bevorzugt metallisches Zink, Zink/Eisen-, Zink/Nickel-, Zink/Mangan- oder Zink/Cobalt-Legierungen, Zinn und dessen Legierungen, bevorzugt metallisches Zinn, Legierungen des Zinns, die Cu, Sb, Pb, Ag, Bi und Zn enthalten, besonders bevorzugt solche, die als Lote, beispielsweise in der Herstellung und

Verarbeitung von Leiterplatten, eingesetzt werden und Kupfer bevorzugt in der Form, in der es auf Leiterplatten und metallisierten Kunststoffteilen eingesetzt wird.

Werden die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zum Beizen oder Passivieren, insbesondere Phosphatieren von Metalloberflächen eingesetzt, so sind Metalloberflächen aus Zink, Aluminium, Magnesium und/oder Legierungen dieser Metalle untereinander oder mit anderen Legierungsbestandteilen bevorzugt. Besonders bevorzugt sind in diesen Fällen Zink und Aluminium sowie Legierungen dieser Metalle mit anderen Legierungsbestandteilen.

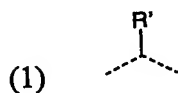
Werden die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Abscheidung von Metallen auf Metalloberflächen eingesetzt, so sind beim Verzinken und Abscheiden von Zinklegierungen sowie beim Verkupfern und Vernickeln Stahloberflächen bevorzugt und beim Verzinnen (auch Sn-Legierungen) Kupfer und Stahl.

Es ist denkbar, die erfindungsgemäße Zusammensetzung zur Behandlung von Metalloberflächen einzusetzen, die nicht vorbehandelt sind. Bevorzugt ist es jedoch, daß die Metalloberflächen zumindest vor einer Behandlung mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung gereinigt wurden. Die Reinigung umfaßt dabei bevorzugt unter anderem eine Entfettung der Metalloberfläche. Geeignete Reinigungs- bzw. Entfettungsverfahren sind dem Fachmann bekannt. Es ist auch möglich, die erfindungsgemäße Zusammensetzung in einem Verfahrensschritt im Anschluß an ein Beizen oder eine Passivierung der Metalloberfläche, zum Beispiel in einem Lackierungsschritt, einzusetzen. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch als Reiniger-, Beiz- und Polierformulierungen verwendet werden, die dem Fachmann bekannte Zusätze enthalten und in entsprechenden Verfahren eingesetzt werden können.

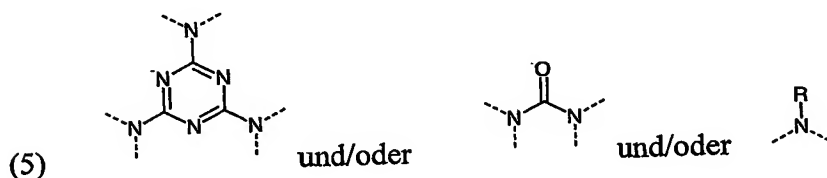
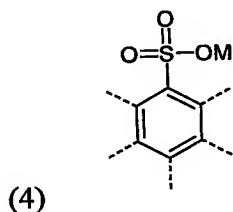
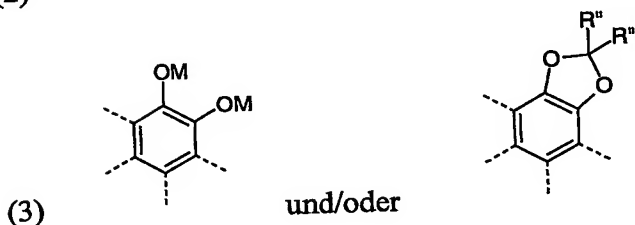
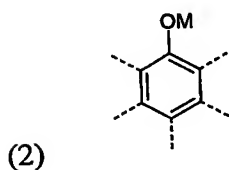
Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können weiterhin zur Abscheidung von Metallen oder Metallegierungen auf Kunststoffoberflächen eingesetzt werden. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind daher Zusammensetzungen zur Abscheidung von Metallen auf Kunststoffoberflächen enthaltend:

- 7 -

- a) mindestens ein Polymer als Komponente A aufgebaut aus dem Strukturelement (1)



und mindestens drei Strukturelementen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus



worin

in Strukturelement (1)

R' Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkarylrest mit weniger als 31 Kohlenstoffatomen ist, der gegebenenfalls mit Alkylresten oder heteroatomhaltigen Gruppen, bevorzugt Chloro-, Hydroxy- oder Aminogruppen, substituiert sein kann oder durch Heteroatome, bevorzugt Stickstoff oder Sauerstoff, unterbrochen sein kann oder Doppelbindungen enthalten kann; bevorzugt ist R' Wasserstoff oder C₁₋₆-Alkyl, C₁₋₆-Hydroxyalkyl, C₁₋₆-Aminoalkyl oder C₆₋₁₀-Aryl,

in Strukturelement (3)

R'' und R''' beliebige Reste mit einem Molekulargewicht von < 200 g/mol bedeuten, bevorzugt unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkarylreste, besonders bevorzugt Wasserstoff oder C₁₋₆-Alkyl- oder C₆₋₁₀-Arylreste,

in Strukturelement (2), (3) und (4)

M jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein Kation, bevorzugt ein Alkalimetallkation, besonders bevorzugt ein Natrium- oder Kaliumion bedeutet, oder ein zwei- oder mehrwertiges Kation, bevorzugt ein Erdalkalimetallkation oder Zn, Zr, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Al, Ce, V, besonders bevorzugt Magnesium, Calcium, Zink oder Mangan, wenn genügend zu kompensierende negative Ladungen vorhanden sind,

und

in Strukturelement (5)

R Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkarylrest, der gegebenenfalls mit Alkylresten oder heteroatomhaltigen Gruppen, bevorzugt Chloro-, Hydroxy- oder Aminogruppen, substituiert sein kann oder durch Heteroatome, bevorzugt Stickstoff oder Sauerstoff, unterbrochen sein kann; bevorzugt ist R Wasserstoff oder C₁₋₆-Alkyl, C₁₋₆-Hydroxyalkyl, C₁₋₆-Aminoalkyl oder C₆₋₁₀-Aryl;

b) Wasser oder ein anderes Lösungsmittel, das geeignet ist, das Polymer (Komponente A) zu lösen oder zu dispergieren, suspendieren oder zu emulgieren als Komponente B;

c) gegebenenfalls oberflächenaktive Verbindungen, Dispergiermittel, Suspendiermittel und/oder Emulgiermittel als Komponente C.

Bevorzugt sind Zusammensetzungen, die zum Vernickeln und Verkupfern von Kunststoffoberflächen geeignet sind, beispielsweise zum Verkupfern bei der Leiterplattenherstellung. Die Kunststoffoberflächen werden mit technisch üblichen Verfahren für die Metallisierung vorbereitet. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen

dienen zur Metallisierung des Kunststoffes, können aber gegebenenfalls auch bei der Vorbehandlung für die Metallisierung zum Einsatz kommen.

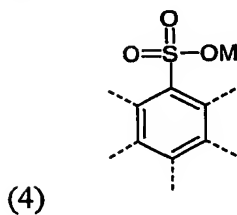
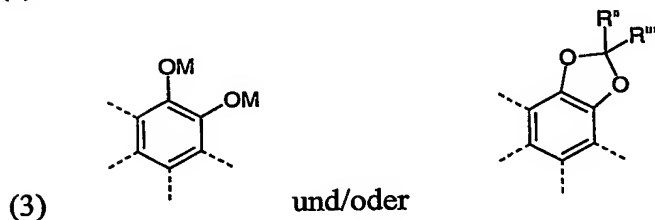
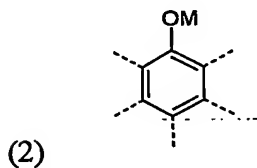
Unter Zusammensetzungen sind im Sinne der vorliegenden Anmeldung sowohl die einsatzfertigen Zusammensetzungen als auch Konzentrate zu verstehen. Die im folgenden für die einzelnen Komponenten angegebenen Konzentrationen beziehen sich auf die einsatzfertigen Zusammensetzungen. Dem Fachmann ist jedoch bekannt, daß die Konzentrationen der einzelnen Komponenten in Konzentraten entsprechend höher sind.

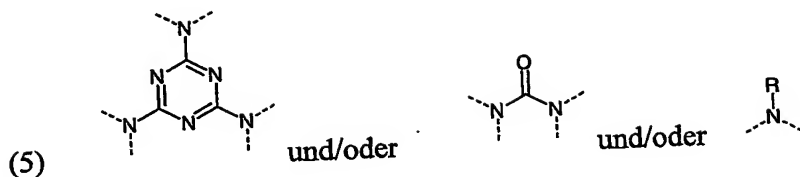
10 Komponente A

Die Komponente A ist mindestens ein Polymer aufgebaut aus dem Strukturelement (1)



15 und mindestens drei Strukturelementen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus





worin

in Strukturelement (1)

- R' Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkarylrest mit weniger als 31 Kohlenstoffatomen ist, der gegebenenfalls mit Alkylresten oder heteroatomhaltigen Gruppen, bevorzugt Chloro-, Hydroxy- oder Aminogruppen, substituiert sein kann oder durch Heteroatome, bevorzugt Stickstoff oder Sauerstoff, unterbrochen sein kann oder Doppelbindungen enthalten kann; bevorzugt ist R' Wasserstoff oder C₁₋₆-Alkyl, C₁₋₆-Hydroxyalkyl, C₁₋₆-Aminoalkyl oder C₆₋₁₀-Aryl,

- in Strukturelement (3)

R'' und R''' beliebige Reste mit einem Molekulargewicht von < 200 g/mol bedeuten, bevorzugt unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkarylreste, besonders bevorzugt Wasserstoff oder C₁₋₆-Alkyl- oder C₆₋₁₀-Arylreste, in Strukturelement (2), (3) und (4)

- M jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein Kation, bevorzugt ein Alkalimetallkation, besonders bevorzugt ein Natrium- oder Kaliumion bedeutet, oder ein zwei- oder mehrwertiges Kation, bevorzugt ein Erdalkalimetallkation oder Zn, Zr, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Al, Ce, V, besonders bevorzugt Magnesium, Calcium, Zink oder Mangan, wenn genügend zu kompensierende negative Ladungen vorhanden sind,

- und

in Strukturelement (5)

- R Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkarylrest, der gegebenenfalls mit Alkylresten oder heteroatomhaltigen Gruppen, bevorzugt Chloro-, Hydroxy- oder Aminogruppen, substituiert sein kann oder durch Heteroatome, bevorzugt Stickstoff oder Sauerstoff, unterbrochen sein kann; bevorzugt ist R Wasserstoff oder C₁₋₆-Alkyl, C₁₋₆-Hydroxyalkyl, C₁₋₆-Aminoalkyl oder C₆₋₁₀-Aryl.

Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts der erfindungsgemäß eingesetzten Polymere ist im allgemeinen > 500 g/mol, bevorzugt 1000 bis 1 500 000 g/mol.

Bevorzugt weisen die Polymere (Komponente A) die folgende Elementarzusammensetzung auf:

C: 20–82 Gew.%, bevorzugt 30 bis 80 Gew.%, besonders bevorzugt 40 bis 70 Gew.%,

H: 2,3–12,5 Gew.%, bevorzugt 2,3 bis 8 Gew.%, besonders bevorzugt 2,5 bis 5,5 Gew.%,

5 N: 1–61 Gew.%, bevorzugt 1 bis 20 Gew.%, besonders bevorzugt 1 bis 15 Gew.%,

O: 2–50 Gew.%, bevorzugt 5 bis 50 Gew.%, besonders bevorzugt 20 bis 45 Gew.%,

S: 0–18,5 Gew.%, bevorzugt 0,5 bis 18,5 Gew.%, besonders bevorzugt 5 bis 15 Gew.%,

X: 0–46 Gew.%, bevorzugt 0 bis 38 Gew.%, besonders bevorzugt 1 bis 13 Gew.%,

wobei X ein beliebiges chemisches Element bedeutet, bevorzugt eines oder mehrere der für

10 M genannten Kationen.

Die Herstellung der Komponente A erfolgt auf beliebige Weise. Geeignete Verfahren sind dem Fachmann bekannt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die Komponente A durch Polykondensation hergestellt. Geeignete Verfahrensbedingungen für
15 eine Polykondensation sind dem Fachmann aus der Herstellung von Phenolharzen, Harnstoffharzen und Melaminharzen bekannt, die z.B. in ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, SIXTH EDITION, 2000 ELECTRONIC RELEASE, Kapitel "Phenolic Resins", Absätze 3 und 4 sowie in US 4,252,938 und US 4,677,159 offenbart.

20

Zur Herstellung des Polymers (Komponente A) durch Polykondensation werden im allgemeinen die folgenden Komponenten miteinander umgesetzt:

a) mindestens ein Aldehyd als Komponente Aa,

25 b) mindestens eine aromatische Verbindung, die mindestens eine OM-Gruppe oder eine Sulfonsäuregruppe, $-SO_2OM$, oder beide Gruppen trägt, als Komponente Ab,

c) gegebenenfalls mindestens eine Verbindung ausgewählt aus Diphenolen oder Polyphenolen mit vicinalen OM -Gruppen,

wobei die vicinalen OH-Gruppen gegebenenfalls als Acetal oder Ketal geschützt sein können, als Komponente Ac,

30

worin in Komponente Ab und Ac M jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein Kation, bevorzugt ein Alkalimetallkation, besonders bevorzugt ein Natrium- oder Kaliumion bedeuten, oder ein zwei- oder mehrwertiges Kation, bevorzugt ein

- 12 -

Erdalkalimetallkation oder Zn, Zr, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Al, Ce, V, besonders bevorzugt Magnesium, Calcium, Zink oder Mangan, wenn genügend zu kompensierende negative Ladungen vorhanden sind,

d) gegebenenfalls mindestens eine Aminoverbindung als Komponente Ad,

5

wobei mindestens eine der Komponenten Ac oder Ad bei Herstellung des Polymers (Komponente A) umgesetzt wird.

10

Die Polykondensation kann in Gegenwart eines Katalysators erfolgen. Geeignete Katalysatoren sind dem Fachmann bekannt. Bevorzugt wird ein Katalysator ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Säuren, bevorzugt Mineralsäuren und Oxalsäure, und Basen, bevorzugt Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxide, und Salzen schwacher Säuren und Basen, eingesetzt.

15 *Komponente Aa*

Geeignete Aldehyde sind Aldehyde der allgemeinen Formel $R'CHO$, worin R' Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkarylrest mit weniger als 31 Kohlenstoffatomen ist, der gegebenenfalls mit Alkylresten und/oder heteroatomhaltigen Gruppen, bevorzugt Chloro-, Hydroxy-, Carboxyl- oder Aminogruppen, substituiert sein kann und/oder durch Heteroatome, bevorzugt Stickstoff oder Sauerstoff, unterbrochen sein kann und/oder Doppelbindungen enthalten kann; bevorzugt ist R' Wasserstoff oder C_{1-6} -Alkyl, C_{1-6} -Hydroxyalkyl, C_{1-6} -Aminoalkyl oder C_{6-10} -Aryl. Besonders bevorzugt werden Aldehyde ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Formaldehyd, Ethanal, Propanal, Butanal, Citronellal, Benzaldehyd, 2-Chlorbenzaldehyd, 2-Hydroxybenzaldehyd, 2-Propenal, 3,3-Dimethylacrolein, 4-Methylbenzaldehyd, 4-(1,1-dimethylethyl)-benzaldehyd, Anisaldehyd, 4-Chlorbenzaldehyd, 3-Hydroxy-2,2-dimethyl-propanal, 7-Hydroxy-3,7-dimethyl-octanal, n-Hexanal, 2-Furfural, 3-Methyl-4-oxo-2-butensäure-methylester, 3-Methylbutanal, 2-Ethylhexanal, 2-Methylpropanal, 2-Phenylpropionaldehyd, 3,7-Dimethylocta-2,6-dien-1-al, 4-(1,1-Dimethylethyl)-alpha-methylbenzpropanal, Pentanal, 2-Methyl-pentanal, 2-Methyl-2-pentenal, 3-Acetyloxy-2-methylpropanal, 4-Acetoxy-2-methyl-2-butenal, 3-Formylpinan, 4-Benzyloxy-

benzaldehyd, 2-Methyl-4,4-diacetoxy-2-butenal, 2-Methyl-2-Propenal, Terephthalaldehyd, 3-(4-methylphenyl)-2-Methyl-2-Propenal, 4-Formylbenzoesäure, 3-Nitrobenzaldehyd, 3-Formyl-4-methyl-tetrahydropyran, 2-Methyl-3-methylthiopropenal, 2-Formyl-2-methylpropionsäuremethylester, o-Phthalaldehyd, Retinal, 3-(4-Methoxyphenyl)-2-methyl-2-propenal, 2,3-Diphenylpropenal, 3-Formyl-2-methylpropionsäuremethylester, Zimtaldehyd, Paraformaldehyd, Butyraldehyd, Salicylaldehyd, Acrolein, Crotonaldehyd und Glyoxal eingesetzt. Außerdem kann als aldehydische Verbindung Hexamethylenetetramin, das ein Formaldehydabkömmling ist, eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden Formaldehyd und Paraformaldehyd eingesetzt.

Der Aldehyd wird im allgemeinen in einer Menge von 20 bis 80 mol%, bevorzugt 40 bis 60 mol%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten Aa, Ab, gegebenenfalls Ac und gegebenenfalls Ad, eingesetzt.

15 Komponente Ab

Geeignete aromatische Verbindungen sind bevorzugt Verbindungen mit einem aromatischen C₆₋₁₄-Grundkörper, der neben mindestens einer OM-Gruppe oder mindestens einer Sulfonsäuregruppe, -SO₂OM oder beiden Gruppen, weitere Reste aufweisen können.

Bevorzugte weitere Reste sind Alkylreste, bevorzugt C₁₋₁₄-Alkylreste, die gegebenenfalls mit Alkylresten und/oder heteroatomhaltigen Gruppen, bevorzugt Chloro-, Hydroxy-, Carboxyl- oder Aminogruppen, substituiert sein können und/oder durch Heteroatome, bevorzugt Stickstoff oder Sauerstoff, unterbrochen sein können und/oder Doppelbindungen enthalten können, und heteroatomhaltige Reste wie Chloro-, Hydroxy-, Carboxyl- oder Aminogruppen. Die Zahl der weiteren Reste ist variabel und hängt u.a. von der Ringgröße der aromatischen Verbindung ab. Bevorzugt beträgt die Zahl der Reste zusätzlich zu einer OM-Gruppe oder einer Sulfonsäuregruppe, -SO₂OM, 1 bis 5, besonders bevorzugt 1 bis 3, ganz besonders bevorzugt 1 oder 2. Diese Reste können in ortho-, meta- oder para-Position zu der OM-Gruppe oder Sulfonsäuregruppe, -SO₂OM, angeordnet sein.

Besonders bevorzugt werden aromatische Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenol, Kresolen, p-Alkylphenolen und p-substituierten Phenolen wie 4-

tert-Butylphenol, 4-Isooctylphenol, 4-Hydroxybiphenyl, 4-Nonylphenol, Isopentylphenol, Cyclohexylphenol, Dodecylphenol, Cashew-Öl (enthält Phenole mit C₁₄-Alkenylsubstituenten in der meta-Position), [2,2-bis(4-Hydroxyphenyl)propan] (Diphenylolpropan), Bisphenol A, Resorcin, Hydrochinon, Phenoether, Phenolen mit Carboxylsubstituenten wie Phenoxyessigsäure, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, Naphthalinsulfonsäure (insbesondere 2-Naphthalinsulfonsäure), Naphthol, Phenolsulfonsäure (insbesondere 4-Phenolsulfonsäure), 2-Hydroxyanilin, 2-Hydroxy-5-methylanilin, 1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure und (3-Amino-4-hydroxyphenyl)-ethylsulfon eingesetzt.

10 Ganz besonders bevorzugt wird als aromatische Verbindung, die mindestens eine OM'-Gruppe enthält, mindestens eine Verbindung ausgewählt aus Phenol, Hydrochinon und Resorcin eingesetzt. Als aromatische Verbindung, die mindestens eine Sulfonsäuregruppe, -SO₂OM'' enthält, wird ganz besonders bevorzugt mindestens eine Verbindung ausgewählt aus Phenolsulfonsäure und Naphthalinsulfonsäure eingesetzt.

15 Neben den oben genannten Sulfonsäuren und Phenolen werden auch ihre Salze eingesetzt. Bevorzugt sind dabei die Salze mit den Kationen folgender Metalle: Alkalimetalle, bevorzugt Natrium oder Kalium, Erdalkalimetalle, bevorzugt Magnesium oder Calcium, sowie Zn, Zr, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Al, Ce oder V, besonders bevorzugt sind Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Zink und Mangan.

25 Die aromatische Verbindung, die mindestens eine OM-Gruppe enthält, wird - soweit diese Verbindung eingesetzt wird - im allgemeinen in einer Menge von 7 bis 21 mol%, bevorzugt 10 bis 15 mol%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten Aa, Ab, gegebenenfalls Ac und gegebenenfalls Ad, eingesetzt. Falls zusätzlich die Komponente Ac eingesetzt wird, gibt die genannte Mengenangabe die Summe der Mengen von Komponente Ac und der aromatischen Verbindung, die mindestens eine OM-Gruppe enthält, an.

30 Die aromatische Verbindung, die mindestens eine Sulfonsäuregruppe, -SO₂OM enthält, wird - soweit diese Verbindung eingesetzt wird - im allgemeinen in einer Menge von 10

bis 30 mol%, bevorzugt 15 bis 25 mol%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten Aa, Ab, gegebenenfalls Ac und gegebenenfalls Ad, eingesetzt.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform werden sowohl mindestens eine aromatische Verbindung, die mindestens eine OM-Gruppe enthält, als auch mindestens eine aromatische Verbindung, die mindestens eine Sulfonsäuregruppe, $-SO_2OM$ enthält, umgesetzt.

Komponente Ac

10

Zusätzlich zu den Komponenten Aa und Ab kann die Komponente Ac eingesetzt werden. Geeignete Diphenole oder Polyphenole mit vicinalen OM-Gruppen sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Brenzkatechin, Gallussäurepropylester,

15

Methylbrenzkatechin, Dopamin, 1,2-Dihydroxy-4-tert.-butylbenzol, 4-(2-((3-(4-Hydroxyphenyl)-1-methylpropyl)amino)-ethyl)-1,2-dihydroxybenzol, 2-(3,4-Dihydroxybenzyl)-2-hydrazinopropionsäure, (3,4-Dihydroxyphenyl)-essigsäure, (3,4-Dihydroxyphenyl)-acetonitril, 3,4,5-Trihydroxybenzoesäure, 3,4-Dihydroxybenzoesäure, 4,5-Dihydroxy-1,3-benzoldisulfonsäure, 2,3-Dihydroxychinoxalin, 4,5-Dihydroxy-2,7-

20

naphthalindisulfonsäure, 2,3-Dihydroxynaphthalin-6-sulfonsäure, ω -Chlor-3,4-dihydroxyacetophenon und 3,4-Dihydroxyzimtsäure.

- 25 Neben den oben genannten vicinalen Diphenolen oder Polyphenolen werden auch ihre Salze eingesetzt. Bevorzugt sind dabei die Salze mit den Kationen folgender Metalle: Alkalimetalle, bevorzugt Natrium oder Kalium, Erdalkalimetalle, bevorzugt Magnesium oder Calcium, sowie Zn, Zr, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Al, Ce oder V, besonders bevorzugt sind Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Zink und Mangan.

- 30 Geeignete Acetale oder Ketale sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,3-Benzodioxol, 2-Methyl-1,3-benzodioxol, 1-(2-Methyl-1,3-benzodioxol-2-yl)-2-propanon, 2-Methyl-3,4-methylen-dioxy-hydrozimtaldehyd, 3,4-Methylenedioxyphenyl-

- 16 -

acetaldehyd, Butacid-(6-propylpiperonyl-butyl-diethylenglykol-ether), Piperonylalkohol, Piperonal, Piperonylsäure und 2,2-Dimethyl-1,3-benzodioxol.

Ganz besonders bevorzugt ist Brenzkatechin.

5

Als Komponente Ac sind des weiteren in T. S. Li et al., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 21 (1998) S. 3561-3564 offenbarte Verbindungen geeignet.

10

Die Diphenole oder Polyphenole mit vicinalen OM-Gruppen, wobei die vicinalen OH-Gruppen gegebenenfalls als Acetal oder Ketal geschützt sein können, werden - soweit diese Verbindungen eingesetzt werden - in den unter Komponente Ab (aromatische Verbindungen, die mindestens eine OM'-Gruppe enthalten) genannten Mengen eingesetzt. Dabei ist unter Komponente Ab die Summe der Mengen an Komponente Ac und den als Komponente Ab in einer Ausführungsform eingesetzten aromatischen Verbindungen, die

15

mindestens eine OM-Gruppe enthalten, angegeben.

Komponente Ad

20

Geeignete Aminverbindungen sind bevorzugt primäre Monoamine, $R-NH_2$, worin R ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkarylrest, der gegebenenfalls mit Alkylresten oder heteroatomhaltigen Gruppen, bevorzugt Chloro-, Hydroxy- oder Aminogruppen, substituiert sein kann oder durch Heteroatome, bevorzugt Stickstoff oder Sauerstoff, unterbrochen sein kann; bevorzugt ist R C_{1-6} -Alkyl, C_{1-6} -Hydroxyalkyl, C_{1-6} -Aminoalkyl oder C_{6-10} -Aryl. Besonders bevorzugt werden als primäre Monoamine primäre Alkylamine (R = Alkyl) und primäre Alkanolamine (R = Alkyl, das mit mindestens einer Hydroxygruppe substituiert ist) eingesetzt.

25

Es sind jedoch auch Verbindungen mit mehreren, bevorzugt 2 bis 5 Aminogruppen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Harnstoff und dessen Derivaten, Melamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Diethanolamin und Triethanolamin als

30

Aminverbindungen geeignet. Des weiteren sind sekundäre Amine, R_2NH , als Aminverbindungen einsetzbar, worin die beiden Reste R unabhängig voneinander die für R

angegebene Bedeutung aufweisen. Besonders bevorzugte sekundäre Amine sind sekundäre Alkylamine ($R = \text{Alkyl}$) und sekundäre Alkanolamine (mindestens ein $R = \text{Alkyl}$, das mit mindestens einer Hydroxygruppe substituiert ist). Diese Verbindungen mit mehreren Aminogruppen beziehungsweise die sekundären Amine werden beispielsweise eingesetzt, um den Vernetzungsgrad und das Molekulargewichts des gewünschten Polymers (Komponente A) einzustellen.

Des weiteren können tertiäre Amine R_3N als Additive eingesetzt werden, worin die drei Reste R unabhängig voneinander die für R angegebene Bedeutung aufweisen. Bevorzugt werden als tertiäre Amine tertiäre Alkylamine ($R = \text{Alkyl}$) und tertiäre Alkanolamine (mindestens ein $R = \text{Alkyl}$, das mit mindestens einer Hydroxygruppe substituiert ist) eingesetzt.

Als Komponente Ad geeignete Aminverbindungen sind beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Harnstoff und dessen Derivaten, Melamin, (3-Aminopropyl)-amino-2-ethanol, 1-(1-Naphthyl)-ethylamin, 1-(3-Aminopropyl)-imidazol, 1-(4-Methoxyphenyl)-2-(ethylamino)-propan, 1-(4-Methoxyphenyl)-ethylamin, 1-(4-Methylphenyl)-ethylamin, 1,1-Dimethylpropin-2-ylamin, 1,1'-Iminobis-2-propanol, 1,2-Diaminochinon, 1,2-Ethandiamin, 1,2-Propylendiamin, 1,3,5-Tris-(3-dimethylaminopropyl)-sym-hexahydro-triazin, 1,3-Dimethylaminouracil, 1,3-Phenylen-bis-diaminotriazin, 1,3-Propandiamin, 1,4-Diamino-2,3-dihydroanthrachinon, 1,4-Diaminoanthrachinon, 1,5-Diaminoanthrachinon, 1,6-Hexandiamin, 1,8-Octandiamin, 1-Amino-2-propanol, 1-Amino-4-benzylamino, 1-Butanamin, 1-Cyclohexyl-2-methylaminopropan, 1-Dimethylamino-2-propanol, 1-Hexanamin, 1-Methyl-dipropylentriamin, 1-N-Ethyl-N-(2'-hydroxyethyl)-amino-3-methylbenzol, 1-Octylamin, 1-Phenylethylamin, 1-Phenylpropylamin, 1-Piperazin-ethanamin, 1-Propanamin, 2-(2-(N,N-Dimethylamino)-ethoxy)-ethanol, 2-(2-Aminoethyl)-amino-ethanol, 2-(2-Dimethylaminoethyl)-methylamino-ethanol, 2-(3,4-Dimethoxyphenyl)-ethylamin, 2-(4-Hydroxyphenyl)-ethylamin, 2-(Diisopropylamino)-ethanol, 2-(Dimethylamino)-ethyl-2-propenester, 2-(Ethylamino)-ethanol, 2-(Ethylmethylamino)-1-phenyl-1-propanol-hydrochlorid, 2-(Ethylphenylamino)-ethanol, 2-(Methylamino)-ethanol, 2-(Propylamino)-ethanol, 2,2'-(Methylimino)-bis-ethanol, 2,2',2''-Trihydroxytriethylamin, 2,2'-Diethyldihexylamin, 2,2'-Dimethoxydiethylamin, 2,2-

Dimethyl-1,3-propandiamin, 2,4,6-Triamino-s-triazin, 2,5,8-Trimethyl-2,5,8-triazanonan,
2,6-Xylidin, 2,8-Dimethyl-2,8-diaza-5-oxa-nonan, 2-Amino-1-phenyl-1-propanol, 2-
Amino-2-methylpropanol-1, 2-Amino-3,5-dinitrothiophen, 2-Amino-3,5-dinitrothiophen,
2-Amino-3-carbethoxy-5-nitrothiophen, 2-Amino-3-hydroxybuttersäure, 2-Amino-5-
5 nitrophenol, 2-Aminoanthrachinon, 2-Aminobenzonitril, 2-Aminoethylalkohol, 2-
Aminosulton, 2-Butanamin, 2-Butylaminoethanol, 2-Dibutylaminoethanol, 2-
Diethylaminoethylamin, 2-Ethoxyethylamin, 2-Ethylamino-4-kresol, 2-Ethyl-N,N-bis-(2-
ethylhexyl)-1-hexanamin, 2-Methoxy-1-ethanamin, 2-Methyl-2-propanamin, 2-
Methylamino-1-(2-methoxyphenyl)-propan, 2-Methylamino-1-phenyl-1-propanol, 2-
10 Phenylaminoethanol, 2-Phenylethylamin, 2-Toluidin, 3-(2-Ethylhexoxy)-1-propanamin, 3-
(2-Hydroxyethylamino)-1-propanol, 3-(2-Methoxyethoxy)-1-propanamin, 3-
(Cyclohexylamino)propylamin, 3-(Dimethylamino)-propylamin, 3-(N-Ethyl-N-phenyl)-
amino-propionitril, 3,2'-Aminoethylaminopropylamin, 3,3-Dimethyl-2-aminobutan, 3,3-
Dimethylpropargylamin, 3,4-Dihydroxy-phenylethylamin, 3',6'-Bis(ethylamino)-2',7'-
15 dimethyl-spiro[isobenzofuran-1(3h),9'-[9h]-xanthen]-3-on, 3-Amino-1-propanol, 3-
Aminobenzylamin, 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexanamin, 3-Aminomethyl-
heptan, 3-Aminomethylpinan, 3-Aminonaphthalin-1,5-disulfosäure, 3-
Aminopropionsäure und ihre Salze, 3-Azapentan-1,5-diamin, 3-Diethylamino-
propylamin, 3-Dimethylamino-1-propanol, 3-Dimethylaminopropionitril, 3-Ethoxy-1-
20 propylamin, 3-Ethoxypropylamin, 3-Methoxy-1-propanamin, 3-Methylaminopropylamin,
3-N-Methylamino-1-(2-thienyl)-1-propanol, 4-(2-(3-(4-Hydroxyphenyl)1-
methylpropyl)amino)-ethyl-1,2-dihydroxybenzol, 4-(3,4-Dichlorophenyl)-1,2,3,4-
tetrahydro-N-methyl-1-naphthalenamin, 4,4'-bis-(diethylamino)benzophenon, 4,4'-
Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Methylen-bis-(2-methylcyclohexanamin), 4,4'-Methylen-
25 bis-benzolamin, 4,4'-Methylen-bis-cyclohexanamin, 4,4'-Tetramethyldiamino-
dicyclohexylmethan, 4,6-Diamino-1,3-benzol-disulfonsäure, 4,7,10-Trioxatridecan-1,13-
diamin, 4,7-Diazadecan-1,10-diamin, 4,7-Dioxadecan-1,10-diamin, 4,9-Dioxadodecan-
1,12-diamin, 4-[[2-(2-Methoxyethoxy)-ethoxy]-carbonyl]-anilin, 4-Amino-1-
(diethylamino)-pentan, 4-Amino-2-chlor-6,7-dimethoxy-chinazolin, 4-
30 Aminodiphenylamine-2-sulfonsäure, 4'-Aminosulfanilid, 4-Chlorphenylethylamin, 4-
Diethylaminosalicylaldehyd, 4-Dimethylamino-benzaldehyd, 4-Methoxyphenylethylamin,
1-(1-Morpholino)-2-ethylamin, 4-N,N-Diethylamino-2-butan-1-ol, 4-Nitro-2-aminophenol,

4-tert-Butylanilin, 4-Toluidin, 5-Acetyl-amino-2-aminobenzolsulfonsäure, 5-Amino-1-pentanol, 5-Amino-3-oxa-pentanol, 5-Diethylamino-pentin-2-ol, 5-Nitro-2-aminophenol, 6,13-Dichlor-3,10-bis-[(3-aminopropyl)-amino]-triphendioxazin-disulfonsäure, 6-Amino-1-hexanol, 6-Chlor-2-toluidin, 6-Methylamino-2-methylhept-2-en, Acetaminophen, Alpha-

5 (1-(cinnamylmethylamino)-ethyl)-benzylalkohol, Aminobenzimid, Aminobromchinon, Aminocyanthiophen, Aminophenoxypropylpyridin, Aminophyllin, Aminopropylvinylether, Aminosäuren (insbesondere Arginin, Asparagin, Aspartat, Cystein, Glutamin, Histidin, Lysin, Methionin, Serin, Threonin, Tryptophan, Tyrosin), Anilin, Benzylamin, Benzylaminoethyltheophyllin, Bis-(3-aminopropyl)-

10 polytetrahydrofuran, Bis-(dimethylaminopropyl)-methylamin, Bis-aminobenzyl-anilin, Bis-dimethylaminoethylether, Bis-hexamethylentriamin, Butyldiglykolamin, Chlorphenylethylaminracemat, Cyclohexylamin rein, Cyclopentylamin, Diethanolamin, Diisopropanolamin, Dimethylamin, Dimethylaminoethoxyethanol, Ethanolamin, Ethylamin, Ethylendiamin, Hexamethylendiamin, Homoveratrylamin, Isopropanolamin,

15 Kokosfettamin und seine Ethoxylierungsprodukte, Methoxyisopropylamin, Methyl-(1-methyl-2-phenylethyl)-prop-2-ynyl-amin, Monoethanolamin, Monoisopropanolamin, Monoisopropylamin, Monomethylamin, N-(2-Aminoethyl)-ethanolamin, N-(3-Aminopropyl)-1,3-propandiamin, N'-(3-Aminopropyl)-N,N-dimethyl-1,3-propandiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-diaminopropan, N,N,N',N'-Tetramethylhexamethylendiamin,

20 N,N'-Bis-(3-aminopropyl)ethylendiamin 4-amin, N,N-Diethyl-4-amino-2-butan-1-ol, N,N-Diethylcarbamoylchlorid, N,N-Diethylhydroxylamin, N,N-Diethyl-N,N-dimethyl-1,3-propandiamin, N,N-Dimethyl-1-butanamin, N,N-Dimethyl-2-(4-hydroxyphenyl)-ethylamin, N,N-Dimethyl-2-propanamin, N,N-Dimethyl-4-hydroxyphenylethylamin, N,N-Dimethylbenzolamin, N,N-Dimethyl-cyclohexylamin, N,N-Dimethylethanolamin, N,N-

25 Dimethylethylamin, N,N-Dimethyl-n-propylamin, Naphthyl-ethylhexylamin, Naphthyltridecylamin, N-Butyl-1-butanamin, N-Butyldiethanolamin, N-Cyclohexylcyclohexanamin, N-Ethyl-1,2-dimethylpropylamin, N-Ethylcyclohexylamin, N-Ethylethanamin, N-Hexyl-1-hexanamin, N-Methyl-3-phenyl-3-(trifluor-p-tolyloxy)-propylamin, N-Methyldiethanolamin, N-Methylethanolamin, N-Monomethyl-

30 cyclohexylamin, Noradrenalin, N-Propyl-1-propanamin, N-Sulfoethyl-ethylendiamin-Na-salz, N-Tridecyl-tridecanamin, verzweigt und linear, Octamylamin, Oleylamin und seine Ethoxylierungsprodukte, p-Aminobenzoessäuremethyldiglykol, p-Cyanethylmethylamino-

benzaldehyd, p-Diethylaminobenzaldehyd, p-Diisopropanolamintoluidin, p-Dimethylaminobenzaldehyd, Phenobarbital-1-cyclohexyl-N-methyl-2-propanamin, Phenyl-diethanolamin, Poly(ethylenglykol/propylenglykol)amin, Polyethylenglykolamin, Polypropylenglykolamine, Polytetrahydrofuranamin, Rhodamin 6g, Stearylamin und seine

5 Ethoxylierungsprodukte, Talgfettamin und seine Ethoxylierungsprodukte, Tetramethyldiamino-diethylether, Tetramethyl-dipropylentriamin, Tridecylamin, Tridecylamin-isomerengemisch, Tridecyl-diisopropanolamin, Triethanolamin, Triethylendiamin, Triisopropanolamin, Trimethylamin, Tri-n-butylamin, Tri-n-hexylamin, Tripropylamin, Tyramin, Umsetzungsprodukte des Ethylendiamins mit Propenoxid und Ethylenoxid

10 (insbesondere N,N,N',N'-Tetrakis-(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin, N,N,N'-Tris-(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin, N,N'-Bis-(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin, N,N-Bis-(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin) und N-(2-Hydroxypropyl)-ethylendiamin.

Ganz besonders bevorzugt wird mindestens eine Aminverbindung ausgewählt aus der

15 Gruppe bestehend aus primären, sekundären und tertiären, bevorzugt primären, Alkylaminen, primären, sekundären und tertiären, bevorzugt primären, Alkanolaminen, Melamin und Harnstoff eingesetzt.

Die Aminverbindung wird - soweit diese Verbindung eingesetzt wird - im allgemeinen in

20 einer Menge von 10 bis 30 mol%, bevorzugt 15 bis 25 mol%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten Aa, Ab, gegebenenfalls Ac und gegebenenfalls Ad, eingesetzt.

25 In den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden bevorzugt Polymere (Komponente A) eingesetzt, erhältlich durch Umsetzung von

a) 20 bis 80 mol%, bevorzugt 40 bis 60 mol% mindestens eines Aldehyds, bevorzugt Formaldehyd oder Paraformaldehyd als Komponente Aa,

b) 7 bis 21 mol%, bevorzugt 10 bis 15 mol% mindestens einer aromatischen Verbindung,

30 die mindestens eine OM-Gruppe aufweist, bevorzugt Phenol, Resorcin oder Hydrochinon, wobei die Mengenangabe der Summe der aromatischen Verbindung, die mindestens eine OM-Gruppe aufweist, und der Komponente Ac entspricht,

und/oder

10 bis 30 mol%, bevorzugt 15 bis 25 mol% mindestens einer aromatischen Verbindung, die mindestens eine Sulfonsäuregruppe, $-\text{SO}_2\text{OM}$ aufweist, bevorzugt Phenolsulfonsäure oder Naphthalinsulfonsäure, als Komponente Ab,

- 5 c) gegebenenfalls mindestens einer Verbindung ausgewählt aus Diphenolen oder Polyphenolen mit vicinalen OM-Gruppen, wobei die vicinalen OH-Gruppen gegebenenfalls als Acetal oder Ketal geschützt sein können, bevorzugt Brenzkatechin, als Komponente Ac,

10 wobei in den Komponenten Ab und Ac M jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein Kation, bevorzugt ein Alkalimetallkation, besonders bevorzugt ein Natrium- oder Kaliumion bedeutet, oder ein zwei- oder mehrwertiges Kation, bevorzugt ein Erdalkalimetallkation oder Zn, Zr, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Al, Ce, V, besonders bevorzugt Magnesium, Calcium, Zink oder Mangan, wenn genügend zu kompensierende negative Ladungen vorhanden sind,

- 15 d) 0 bis 30 mol%, bevorzugt 10 bis 30 mol%, besonders bevorzugt 15 bis 25 mol% mindestens einer Aminoverbindung, bevorzugt eines primären, sekundären oder tertiären Alkylamins, eines primären, sekundären oder tertiären Alkanolamins, Melamin oder Harnstoff, als Komponente Ad,

20 wobei mindestens eine der Komponenten Ac oder Ad bei Herstellung des Polymers (Komponente A) umgesetzt wird.

Dabei ist es unerheblich, ob tatsächlich ein Syntheseweg ausgehend von den oben genannten Komponenten gewählt wurde, oder ob nur Fragmente, die von diesen
25 Komponenten formal abgeleitet werden, im Polymer (Komponente A) vorliegen.

Die Komponente A wird in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen im allgemeinen in einer Menge von 0,01 bis 400 g/l, bevorzugt von 0,2 bis 100 g/l, besonders bevorzugt
30 von 1 bis 50 g/l, bezogen auf jeweils einen Liter der Zusammensetzung, eingesetzt. Die genaue Menge der Komponente A ist dabei von dem jeweiligen Verfahren zur Behandlung von Metalloberflächen sowie von der jeweiligen Metalloberfläche abhängig.

Komponente B

- Die Komponente B ist Wasser oder ein anderes Lösungsmittel, das geeignet ist, das Polymer (Komponente A) zu lösen oder zu dispergieren, suspendieren oder zu emulgieren. Geeignete andere Lösungsmittel neben Wasser sind beispielsweise aliphatische oder aromatische Lösungsmittel wie Benzol, Toluol und Xylol, halogenierte Lösungsmittel wie Methylenchlorid und Chloroform, Alkohole wie Methanol und Ethanol, Ether, wie Diethylether und Tetrahydrofuran, Polyether, insbesondere Polyethylenglykol, Ketone, wie Aceton, sowie Mischungen dieser Lösungsmittel untereinander und/oder mit Wasser. Besonders bevorzugt wird ausschließlich Wasser als Lösungsmittel eingesetzt.

- Der pH ist durch die Art der Applikation bestimmt. Beispielsweise sind Beizen und Phosphatierungsbäder im allgemeinen stark sauer und galvanische Bäder je nach Art des Bades basisch oder sauer. Für die bestimmten Applikationen geeignete pH-Werte sind dem Fachmann bekannt.

- Die Menge an Wasser oder einem anderen Lösungsmittel ist abhängig davon, ob die erfindungsgemäße Zusammensetzung eine einsatzfertige Zusammensetzung oder ein Konzentrat ist, sowie vom jeweiligen Einsatzzweck. Grundsätzlich ergibt sich die Menge aus den für die einsatzfertige Zusammensetzung angegebenen Konzentrationen der einzelnen Komponenten.

Komponente C

- Gegebenenfalls kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung zusätzlich oberflächenaktive Verbindungen, Emulgiermittel und/oder Dispergiermittel enthalten. Geeignete oberflächenaktive Verbindungen sind Tenside, die kationisch, anionisch, zwitterionisch oder nichtionisch sein können. Geeignete Tenside sind beispielsweise Alkyl- und Alkenylalkoxyate vom Typ R-EOn/POm wobei R im allgemeinen lineare oder verzweigte C₆-C₃₀-Alkylreste, bevorzugt C₈-C₂₀- Alkylreste sind und EO für eine Ethylenoxid-Einheit und PO für eine Propylenoxid-Einheit steht, wobei EO und PO in beliebiger Reihenfolge

angeordnet sein können und n und m unabhängig voneinander > 1 und < 100 sind, bevorzugt > 3 und < 50 , z.B. Emulan®, Lutensol® und Plurafac® (der BASF), Alkylphenolethoxylate, EO/PO-Blockcopolymere (Pluronic®, der BASF), Alkylethersulfate und Alkylammoniumsalze, sog. Quats.

5

Die Menge dieser Komponenten in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung beträgt im allgemeinen 0,01-100 g/l, bevorzugt 0,1 bis 20 g/l.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform wird die erfindungsgemäße Zusammensetzung zur Behandlung von Metalloberflächen eingesetzt und enthält zusätzlich zu den Komponenten A, B und gegebenenfalls C:

d) mindestens ein Salz, eine Säure oder eine Base basierend auf Übergangsmetallkationen, Übergangsmetalloxoanionen, Fluorometallaten oder Lanthanoiden als Komponente D,

15 und/oder

e) mindestens eine Säure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphorsäure, Schwefelsäure, Sulfonsäuren, Salpetersäure, Flußsäure und Salzsäure als Komponente E und/oder

f) mindestens einen weiteren Korrosionsinhibitor als Komponente F,

20 und/oder

g) Verbindungen des Ce, Ni, Co, V, Fe, Zn, Zr, Ca, Mn, Mo, W, Cr und/oder Bi als Komponente G,

und/oder

h) weitere Hilfs- und Zusatzstoffe als Komponente H.

25

Diese Zusammensetzungen eignen sich insbesondere zum Beizen oder zum Passivieren, insbesondere Phosphatieren oder als Rostumwandler für die in der vorliegenden Anmeldung genannten Metalloberflächen.

30

Komponente D

Als Komponente D sind Salze, Säuren und Basen basierend auf Übergangsmetallkationen, Übergangsmetalloxoanionen, Fluorometallaten oder Lanthanoiden geeignet. Geeignete Übergangsmetallkationen sind insbesondere Fluorometallate des Ti (IV), Zr (IV), Hf (IV) und/oder des Si (IV), geeignete Lanthanoide insbesondere Ce. Des weiteren sind
5 Wolframate und Molybdate geeignet.

Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Anmeldung, enthaltend die Komponente D sind insbesondere dazu geeignet, entweder eine korrosionsschützende Schicht auf einer Metalloberfläche abzuscheiden oder die korrosionsschützende Wirkung einer bereits auf
10 der Metalloberfläche abgeschiedenen Korrosionsschutzschicht zu verstärken. Die erfindungsgemäß eingesetzten Polymere (Komponente A) weisen in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eine hervorragende Korrosionsschutzwirkung auf. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind insbesondere zur Beschichtung von Metalloberflächen geeignet, wobei ein geschlossener Film auf der Metalloberfläche
15 gebildet wird. Besonders vorteilhaft ist dabei eine Imprägnierung der Metalloberfläche mit dem Polymer, wobei eine Belegungsmasse von 0,5 mg/cm² mit der Komponente A unterschritten wird. Dabei wird eine hervorragende Korrosionsinhibierungswirkung erzielt.

Die Menge der Komponente D beträgt - falls die Komponente D in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten ist - bevorzugt 0,02 bis 20 g/l.
20

Komponente E

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können neben oder anstelle der Komponente
25 D des weiteren mindestens eine Säure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphorsäure, Schwefelsäure, Sulfonsäuren wie Methansulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, m-Nitrobenzolsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure und Derivaten davon, Salpetersäure, Flußsäure und Salzsäure enthalten. Die Art der eingesetzten Säure ist dabei abhängig von der Art der Behandlung der Metalloberfläche. So wird Phosphorsäure im
30 allgemeinen in Phosphatierungsbädern zur Phosphatierung von Stahl-Oberflächen eingesetzt. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung ist in diesem Falle eine Phosphatierlösung. Dabei unterscheidet man zwischen sogenannten "nicht

schichtbildenden" Phosphatierlösungen, das sind Lösungen, die keine zweiwertigen Metalle aufweisen. Solche "nicht schichtbildenden" Phosphatierlösungen liegen beispielsweise in Form einer Eisenphosphatierlösung vor. Enthalten die Phosphatierlösungen Ionen zweiwertiger Metalle, z. B. Zink und/oder Mangan, liegen die

5 Phosphatierlösungen als sogenannte "schicht bildende" Phosphatierlösungen vor. Salpetersäure enthaltende Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Anmeldung sind insbesondere zur Oberflächenbehandlung von Zink und seinen Legierungen geeignet, während Flußsäure enthaltende Zusammensetzungen insbesondere zur Oberflächenbehandlung von Aluminium und seinen Legierungen geeignet sind.

10 Die Menge an eingesetzter Säure kann je nach Anwendungsgebiet variieren. Im allgemeinen werden - falls die Komponente E in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten ist - 0,2 bis 200 g/l, bevorzugt 2 bis 100 g/l, der Komponente E eingesetzt.

15

Komponente F

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können neben oder anstelle der Komponenten D und/oder E mindestens einen weiteren Korrosionsinhibitor enthalten.

20 Geeignete Korrosionsinhibitoren sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Butindiol, Benztriazol, Aldehyden, Amincarboxylaten, Amino- und Nitrophenolen, Aminoalkoholen, Aminobenzimidazol, Aminoimidazolin, Aminotriazol, Benzimidazolaminen, Benzothiazolen, Derivaten des Benztriazols, Borsäureestern mit verschiedenen Alkanolaminen wie beispielsweise Borsäurediethanolaminester, Carbonsäuren und ihren Estern,

25 Chinolinderivaten, Dibenzylsulfoxid, Dicarbonsäuren und ihren Estern, Diisobutenylbernsteinsäure, Dithiophosphonsäure, Fettaminen und Fettsäureamiden, Guanidinderivaten, Harnstoff und seinen Derivaten, Laurylpyridiniumchlorid, Maleinsäureamiden, Mercaptobenzimidazol, N-2-Ethylhexyl-3-aminosulfopropionsäure, Phosphoniumsalzen, Phthalsäureamiden, Amin- und Natrium- neutralisierten Phosphorsäureestern von Alkyl-

30 alkoholen sowie diesen Phosphorsäureestern selbst, Phosphorsäureestern von Polyalkoxy-laten und hier insbesondere von Polyethylenglykol, Polyetheraminen, Sulfoniumsalzen, Sulfonsäuren wie beispielsweise Methansulfonsäure, Thioethern, Thioharnstoffen,

Thiuramdisulfiden, Zimtsäure und ihren Derivaten, Zinkphosphaten und -silikaten, Zirkonphosphaten und -silikaten.

5 Bevorzugt werden als weitere Korrosionsinhibitoren Butindiol und Benztriazol (insbesondere bei der Oberflächenbehandlung von Kupfer) eingesetzt.

Die Korrosionsinhibitoren werden - falls sie überhaupt in den Zusammensetzungen eingesetzt werden - in einer Menge von im allgemeinen 0,01 bis 50 g/l, bevorzugt 0,1 bis 20 g/l, besonders bevorzugt 1 bis 10 g/l eingesetzt.

10

Komponente G

15 Neben oder gegebenenfalls anstelle der genannten Komponenten können des weiteren Verbindungen des Ce, Ni, Co, V, Fe, Zn, Zr, Ca, Mn, Mo, W, Cr und/oder Bi eingesetzt werden. Im allgemeinen führt der erfindungsgemäße Einsatz der Komponente A in den Zusammensetzungen zu so guten Korrosionsschutzeigenschaften, daß der Zusatz der genannten Verbindungen nicht erforderlich ist. Bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Cr(VI)-frei. Falls die genannten Verbindungen (Komponente G) dennoch eingesetzt werden, werden bevorzugt Verbindungen ausgewählt aus Fe, Zn, Zr und Ca eingesetzt. Die Menge dieser Verbindungen in den erfindungsgemäßen
20 Zusammensetzungen beträgt - falls diese Verbindungen überhaupt vorliegen - im allgemeinen 0,01 bis 100 g/l, bevorzugt 0,1 bis 50 g/l, besonders bevorzugt 1 bis 20 g/l.

Komponente H

25

Neben einer oder mehreren der aufgeführten Komponenten D bis G können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weitere Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten. Geeignete Hilfs- und Zusatzstoffe sind unter anderem Leitfähigkeitspigmente oder leitfähige Füllstoffe z.B. Eisenphosphid, Vanadiumcarbid, Titanitrid, Ruß, Graphit, Molybdändisulfid oder mit Zinn oder Antimon dotiertes Bariumsulfat, wobei
30 Eisenphosphid bevorzugt ist. Solche Leitfähigkeitspigmente oder leitfähige Füllstoffe werden den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Verbesserung der Schweiß-

barkeit der zu behandelnden Metalloberflächen oder zur Verbesserung einer nachfolgenden Beschichtung mit Elektrotauchlacken zugesetzt. Des weiteren können Kieselsäure-Suspensionen - insbesondere bei einer Verwendung der Zusammensetzungen zur Behandlung von Aluminium enthaltenden Oberflächen - eingesetzt werden.

5 Diese Hilfs- bzw. Zusatzstoffe liegen im allgemeinen in fein verteilter Form vor, d.h. ihre mittleren Teilchendurchmesser betragen im allgemeinen 0,005 bis 5 μm , bevorzugt 0,05 bis 2,5 μm . Die Menge der Hilfs- und Zusatzstoffe beträgt im allgemeinen 0,1 bis 50, bevorzugt 2 bis 35 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der erfindungsgemäßen
10 Zusammensetzungen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können weiterhin Additive zur Verbesserung des Umformverhaltens enthalten, beispielsweise wachsbasierte Derivate auf Basis von natürlichen oder synthetischen Wachsen, z.B. Wachse basierend auf Acrylsäure,
15 Polyethylen-, Polytetrafluorethylen (PTFE)-Wachse oder Wachsderivate oder Paraffine und ihre Oxidationsprodukte.

In Abhängigkeit von ihrem Anwendungsbereich können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Polymerdispersionen basierend auf Styrol, 4-Hydroxystyrol,
20 Butadien, Acrylsäure, Acrylsäureestern, Acrylsäureamiden, Acrylaten, Methacrylsäure, Methacrylsäureestern, Methacrylsäureamiden, Methacrylaten und Derivaten des Acrylamids enthalten. Weiterhin ist es möglich, daß die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Polyuretandispersionen und Polyesteruretandispersionen oder Polyharnstoffdispersionen enthalten.

25 Eine weitere Gruppe von Verbindungen, die in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen vorliegen können sind Polyethylenglycole, Polypropylenglycole, Copolymerisate des Ethylenoxids und Copolymerisate des Propylenoxids.

30 Werden die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in Pulverlacken eingesetzt, so können sie zusätzlich Epoxidharze und/oder Kondensationsharze des Formaldehyds mit Phenol, Harnstoff, Melamin, Phenolsulfonsäure oder Naphthalinsulfonsäure enthalten.

Bei Einsatz der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in Rostumwandlern können diese zusätzlich Polyvinylbutyral enthalten.

- 5 In Abhängigkeit von der genauen Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthaltend die Komponente A können diese in allen Anwendungen, zur Behandlung von Metalloberflächen, insbesondere in solchen Anwendungen, in denen die Korrosion von Metalloberflächen ein Problem darstellen kann, eingesetzt werden. Solche Anwendungen sind beispielsweise Entlackung, Metallbeizen, Elektropolieren, chemisches Entgraten, chemische und elektrochemische Metallabscheidung (insbesondere 10 von Cu, Ni, Pd, Zn, Co, Mn, Fe, Mg, Sn, Pb, Bi, Ag, Au und ihren Legierungen), Konversionsschichtbildung (insbesondere No-Rinse-Konversionsschichtbildung, also Verfahren mit verringerter Anzahl von Spüloperationen, beispielsweise auf verzinktem Stahl und Aluminium), Korrosionsschutz (insbesondere auf Kupfer, etwa bei der 15 Leiterplattenherstellung, und auf Stahl), Schmieren und Fetten (insbesondere bei der Kaltumformung). Dabei entspricht die Art der Applikation technisch üblichen Methoden mit der Ergänzung, daß die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen gemeinsam mit für die entsprechende Anwendung technisch üblichen weiteren Komponenten eingesetzt werden oder daß sie in zusätzlichen Behandlungsschritten mit dem Metall in Kontakt 20 gebracht werden, wie beispielsweise Sprühen, Tauchen, Lackieren oder Elektrolackieren unter Verwendung geeigneter Formulierungen der erfindungsgemäßen korrosionsinhibierenden Zusammensetzungen wie Lösungen, Emulsionen, Dispersionen, Suspensionen oder Aerosole.
- 25 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind Zusammensetzungen zur Metallabscheidung enthaltend neben den Komponenten A, B und gegebenenfalls C:
- i) mindestens ein Metalloxid und/oder Metallsalz als Komponente I,
 - j) gegebenenfalls mindestens einen Komplexbildner als Komponente J,
 - 30 k) gegebenenfalls mindestens eine Säure oder ein Alkali- oder Erdalkalimetallsalz der entsprechenden Säure als Komponente K, und
 - l) gegebenenfalls weitere Additive als Komponente L.

Diese erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich insbesondere zur Abscheidung von Metallen oder Metallegierungen auf Metall- oder Kunststoffoberflächen. Geeignete Metalloberflächen wurden bereits vorstehend genannt. Die Abscheidung von Metallen oder Metallegierungen auf Kunststoffoberflächen erfolgt bevorzugt bei der Herstellung von Leiterplatten. Die Abscheidung erfolgt bevorzugt in einem chemischen oder elektrochemischen Verfahren.

10 *Komponente I*

Geeignete Metalloxide oder Metallsalze sind die Oxide oder Salze von Metallen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zn, Ni, Cu, Au, Pd, Sn, Co, Mn, Fe, Mg, Pb, Bi und Ag. Die Metalle können dabei in Form des eingesetzten Metalls oder - bei Einsatz verschiedener Metalle - in Form von Legierungen der genannten Metalle untereinander oder mit anderen Metallen abgeschieden werden. Bevorzugte Legierungen sind CuZn, CuSn, CuNi, SnPb, SnAgBiCu, SnAgCu, SnBi, SnAg, SnCu, NiPd, ZnFe, ZnNi, ZnCo und ZnMn. Die genannten Bestandteile der Legierungen können in beliebigen Konzentrationen in der Legierung enthalten sein. Besonders bevorzugt werden Zn, Cu und Ni sowie Legierungen dieser Metalle mit anderen Metallen oder untereinander abgeschieden. Bei der Abscheidung von Metallen oder Metallegierungen auf Kunststoffoberflächen sind Ni und Cu besonders bevorzugt. Neben dem Einsatz als Metalloxid können die Metalle als Metallsalze ausgewählt aus den entsprechenden Sulfaten, Sulfonsäuresalzen, Chloriden, Carbonaten, Sulfamaten, Fluoroboraten, Cyaniden und Acetaten eingesetzt werden.

Die Konzentration der Metallionen in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen beträgt im allgemeinen 0,01 bis 100 g/l, bevorzugt 0,1 bis 50 g/l, besonders bevorzugt 2 bis 20 g/l, bezogen auf die Menge des eingesetzten Metalls.

Komponente J

- Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können gegebenenfalls zusätzlich einen Komplexbildner enthalten. Geeignete Komplexbildner sind z.B. Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Ethylendiamin (ED), Zitronensäure sowie Salze der genannten Verbindungen.

Komponente K

- Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können gegebenenfalls des weiteren mindestens eine Säure oder ein Alkali- oder Erdalkalimetallsalz der entsprechenden Säure bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , Ameisensäure und Essigsäure enthalten. Die Säure wird im allgemeinen in einer Menge von 0,5 bis 700 g/l, bevorzugt 5 bis 200 g/l eingesetzt.

Komponente L

- Neben den genannten Komponenten können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weitere Additive enthalten, die je nach Anwendungszweck, abzuscheidendem Metall, Zielsetzung und angewandtem Verfahren unterschiedlich sein können. Geeignete Additive sind 1-(2-Vinylpyridinium)-2-ethylsulfobetain, 1,1-Dimethyl-2-propinyl-1-amin, 1-Pyridinium-2-ethylsulfobetain, 1-Pyridinium-2-hydroxy-3-propylsulfobetain, 1-Pyridinium-3-propylsulfobetain, 2,2'-Dichlordiethylether, 2,5-Dimethyl-3-hexin-2,5-diol, 2-Butin-1,4-diol, 2-Butin-1,4-diolethoxylat, 2-Butin-1,4-diolpropoxylat, 3-(2-Benzothiazolylthio)-1-propansulfonsäure-Na-Salz, 3,3'-Dithio-bis-(1-propansulfonsäure)-Na-Salz, 3-[(Aminomethyl)-thiol]-1-propansulfonsäure, 3-[(Dimethylamino)-thioxomethyl]thio-1-propansulfonsäure-Na-Salz, 3-[Ethoxy-thioxomethyl]thio-1-propansulfonsäure-K-Salz, 3-Chlor-2-hydroxy-1-propansulfonsäure-Na-Salz, 3-Hexin-2,5-diol, 3-Mercapto-1-propansulfonsäure-Na-Salz, 4,4-Dihydroxydiphenylsulfon, 4-Methoxybenzaldehyd, Aldehyde, Alkylphenylpolyethylenoxidsulfopropylether-K-Salze, Alkylpolyethylenoxidsulfopropylether-K-Salze wie beispielsweise Tridecyl/Pentadecylpolyethylenoxidsulfopropylether-K-Salz, Allylsulfonsäure-Na-salz, Amidosulfonsäure, Amin- und Natrium- neutralisierte

- Phosphorsäureester von Alkylalkoholen, Amincarboxylate, Amino- und Nitrophenole, Aminoalkohole, Aminobenzimidazol, Aminoimidazoline, Aminotriazol, Benzalacetessigsäuremethylester, Benzalaceton, Benzimidazolamine, Benzothiazole, Benzotriazol und seine Derivate, Benzylpyridin-3-carboxylat, Bisphenol A, Borsäureester mit verschiedenen
- 5 Alkanolaminen wie beispielsweise Borsäurediethanolaminester, Carbonsäuren und ihre Ester, Carboxyethylisothiuroniumbetain, Chinolinderivate, Copolymere aus Ethylen und Acrylsäure, Copolymere aus Imidazol und Epichlorhydrin, Copolymere aus Imidazol, Morphin und Epichlorhydrin, Copolymere aus N,N'-bis-[3-(dimethylamino)propyl]-harnstoff und 1,1'-Oxybis-[2-chlorethan], Copolymere aus n-Butylacrylat, Acrylsäure und
- 10 Styrol, Dibenzylsulfoxid, Dicarbonsäuren und ihre Ester, Diethylentriaminpentaessigsäure und davon abgeleitete Salze, Diisobutenylbernsteinsäure, Dinatriumethylenbisdithiocarbamat, Dithiophosphonsäure, Ethylamidosulfonsäure, Ethylendiamintetraessigsäure und davon abgeleitete Salze, Ethylglycindiessigsäure und davon abgeleitete Salze, Ethylhexanolethoxylat, Fettamine und Fettsäureamide, Formaldehyd, Glycerinethoxylat,
- 15 Guanidinderivate, Harnstoff und seine Derivate, Hydroxyethyliminodiessigsäure und davon abgeleitete Salze, Imidazol, Isopropylamidosulfonsäure, Isopropylamidosulfonylchlorid, Lauryl/Myristyltrimethylammonium-Methosulfat, Laurylpyridiniumchlorid, Maleinsäureamide, Mercaptobenzimidazol, Methylamidosulfonsäure, N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin, N,N-Diethyl-2-propin-1-amin, N,N-Diethyl-4-amino-2-butan-1-ol, N,N-Dimethyl-2-propin-1-
- 20 amin, N-2-Ethylhexyl-3-aminosulfopropionsäure, N-Allylpyridiniumchlorid, Na-Salz sulfatierter Alkylphenolethoxylate, Natrium-2-ethylhexylsulfat, Nicotinsäure, Nitrilotriessigsäure und davon abgeleitete Salze, Nitrobenzolsulfonsäure-Na-Salz, N-Methallylpyridiniumchlorid, ortho-Chlorbenzaldehyd, Phosphoniumsalze, Phthalsäure-
- 25 amide, Picolinsäure, Polyetheramine, Polyethylenimine, Polyvinylimidazol, Propargylalkohol, Propargylalkoholethoxylat, Propargylalkoholpropoxylat, Propinsulfonsäure-Na-salz, Propiolsäure, Propylendiamintetraessigsäure und davon abgeleitete Salze, Pyrrol, Quaterniertes Polyvinylimidazol, Reaktionsprodukt aus 2-Butin-1,4-diol und Epichlorhydrin, Reaktionsprodukt aus 2-Butin-1,4-diol und Propansulton, Reaktionsprodukt aus
- 30 Saccharin und Propansulton, Reaktionsprodukt von Alkyl-ethoxylat/propoxylat mit Propansulton, Reaktionsprodukt von Polyethylenimin mit Propansulton, Reaktionsprodukt von β -Naphthol-ethoxylat/propoxylat mit Propansulton, Resorcinethoxylat, Saccharin, β -

- 32 -

Naphthoethoxylat, β -Naphthoethoxylatsulfat-Na-Salz, Sulfoniumsalze, Sulfonsäuren wie beispielsweise Methansulfonsäure, Thiodiglykol, Thiodiglykoethoxylat, Thioether, Thioharnstoffe, Thiuramdisulfide, Vinylsulfonsäure-Na-salz, Zimtsäure und ihre Derivate, Zinkphosphate und -silikate, Zirkonphosphate und -silikate, Hypophosphite (z.B. Natriumhypophosphit), NaBH_4 , Dimethylaminoboran, Diethylaminoboran, Hydrazin, Formaldehyd, Urotropin, Palladiumchlorid, Natriumstannat, $\text{HF} \times \text{BF}_3$, Polyethylenglykole mit Molekulargewicht 100 – 1000000 g/mol, Blockcopolymere des Ethylenoxid und Propylenoxids, beispielsweise Pluronic-Marken der Fa. BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/Rh., und statistische Copolymere des Ethylenoxid und Propylenoxids, insbesondere mit Molekulargewichten im Bereich 100 – 2000 g/mol.

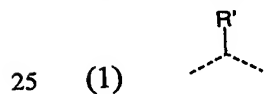
Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen gemäß dieser Ausführungsform sind insbesondere Metallabscheidungen auf elektrochemischem oder chemischem Wege möglich. Ob eine elektrochemische oder chemische Abscheidung durchgeführt wird, ist abhängig vom Metall, von der Metalloberfläche sowie von dem gewünschten Ergebnis.

Verfahren zur Behandlung einer Metall- oder Kunststoffoberfläche

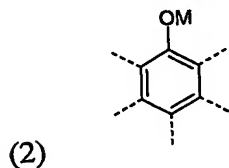
20

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Verfahren zur Behandlung einer Metalloberfläche, wobei die Metalloberfläche mit einem Polymer (Komponente A) in Kontakt gebracht wird, aufgebaut aus:

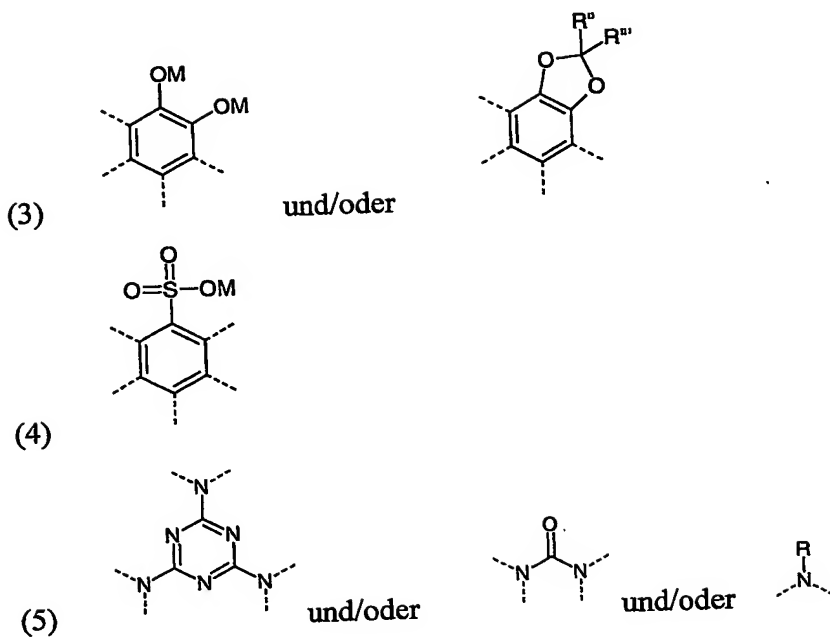
dem Strukturelement (1)



und mindestens drei Strukturelementen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus



- 33 -



worin

5 in Strukturelement (1)

R' Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkarylrest mit weniger als 31 Kohlenstoffatomen ist, der gegebenenfalls mit Alkylresten oder heteroatomhaltigen Gruppen, bevorzugt Chloro-, Hydroxy- oder Aminogruppen, substituiert sein kann oder durch Heteroatome, bevorzugt Stickstoff oder Sauerstoff, unterbrochen sein kann oder

10 Doppelbindungen enthalten kann; bevorzugt ist R' Wasserstoff oder C₁₋₆-Alkyl, C₁₋₆-Hydroxyalkyl, C₁₋₆-Aminoalkyl oder C₆₋₁₀-Aryl,

in Strukturelement (3)

R'' und R''' beliebige Reste mit einem Molekulargewicht von < 200 g/mol bedeuten, bevorzugt unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder

15 Alkarylreste, besonders bevorzugt Wasserstoff oder C₁₋₆-Alkyl- oder C₆₋₁₀-Arylreste,

in Strukturelement (2), (3) und (4)

M jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein Kation, bevorzugt ein Alkalimetallkation, besonders bevorzugt ein Natrium- oder Kaliumion bedeutet, oder ein zwei- oder mehrwertiges Kation, bevorzugt ein Erdalkalimetallkation oder Zn, Zr, Cr, Mn,

20 Fe, Co, Ni, Cu, Al, Ce, V, besonders bevorzugt Magnesium, Calcium, Zink oder Mangan, wenn genügend zu kompensierende negative Ladungen vorhanden sind,

und

in Strukturelement (5)

R Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkarylrest, der gegebenenfalls mit Alkylresten oder heteroatomhaltigen Gruppen, bevorzugt Chloro-, Hydroxy- oder Aminogruppen, substituiert sein kann oder durch Heteroatome, bevorzugt Stickstoff oder Sauerstoff, unterbrochen sein kann; bevorzugt ist R Wasserstoff oder C₁₋₆-Alkyl, C₁₋₆-Hydroxyalkyl, C₁₋₆-Aminoalkyl oder C₆₋₁₀-Aryl.

Dieses Polymer sowie bevorzugte Ausführungsformen des Polymers und geeignete Herstellungsverfahren sind bereits vorstehend erwähnt (siehe Komponente A). Geeignete Metalloberflächen sowie bevorzugte Ausführungsformen der Metalloberflächen sind ebenfalls vorstehend erwähnt.

Geeignete Verfahren sind z.B. Entlackung, Metallbeizen, Elektropolieren, chemisches Entgraten, chemische und elektrochemische Metallabscheidung, Konversionsschichtbildung (insbesondere No-Rinse-Konversionsschichtbildung), Korrosionsschutz (insbesondere auf Kupfer, etwa bei der Leiterplattenherstellung, und auf Stahl), Schmieren und Fetten (insbesondere bei der Kaltumformung).

Das Polymer kann in dem erfindungsgemäßen Verfahren in Lösung, Emulsion, Suspension oder Aerosol vorliegen. Bevorzugt liegt das Polymer (Komponente A) in einer der vorstehend genannten erfindungsgemäßen Zusammensetzungen vor.

Die Art der Applikation entspricht technisch üblichen Methoden mit der Ergänzung, daß die erfindungsgemäß eingesetzten Polymere (Komponente A) gemeinsam mit für die entsprechende Anwendung technisch üblichen weiteren Komponenten eingesetzt werden oder daß sie in zusätzlichen Behandlungsschritten mit dem Metall in Kontakt gebracht werden, wie beispielsweise Sprühen, Tauchen, Lackieren oder Elektrolackieren unter Verwendung geeigneter Formulierungen der Polymere.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine Metalloberfläche mit einer Zusammensetzung in Kontakt gebracht, die die Komponenten A, B und gegebenenfalls C aufweist, oder mit einer Zusammensetzung, die neben den Komponenten A, B und gegebenenfalls C als weitere Komponenten die Komponenten D

und/oder E und/oder F und/oder G und/oder H aufweist. Geeignete Komponenten B bis H sind vorstehend aufgeführt. In dieser bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird bevorzugt ein Beizen oder eine Passivierung, insbesondere eine Phosphatierung der Metalloberfläche vorgenommen. Geeignete Verfahrensschritte und
5 Vorrichtungen zur Passivierung, insbesondere Phosphatierung bzw. zum Beizen von Metalloberflächen sind dem Fachmann bekannt.

Im allgemeinen erfolgt die Behandlung der Metalloberflächen, insbesondere eine Passivierung, besonders bevorzugt eine Phosphatierung oder Beizen, durch Aufsprühen
10 einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung auf die Metalloberfläche oder Tauchen der Metalloberfläche in eine erfindungsgemäße Zusammensetzung, in Abhängigkeit von der Zahl, Größe und Form der zu behandelnden Teile.

Wird eine Phosphatierung von Metallbändern durchgeführt, so können die
15 erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthaltend Phosphorsäure als Komponente E durch ein „roll-on“- oder „dry-in-place“- oder „no-rinse“-Verfahren aufgebracht werden, wobei die erfindungsgemäße Phosphatierzusammensetzung auf das Metallband aufgebracht wird und ohne Spülen getrocknet wird, wobei sich ein Polymerfilm ausbildet.

20 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Verfahren umfassend die Schritte:

- a) gegebenenfalls Reinigung der Metalloberfläche zur Entfernung von Ölen, Fetten und Schmutz,
- 25 b) gegebenenfalls Waschen mit Wasser,
- c) gegebenenfalls Pickling, um Rost oder andere Oxide zu entfernen, gegebenenfalls in Anwesenheit des erfindungsgemäß eingesetzten Polymers (Komponente A),
- d) gegebenenfalls Waschen mit Wasser,
- e) Behandlung der Metalloberfläche in Anwesenheit des erfindungsgemäß eingesetzten
30 Polymers (Komponente A),
- f) gegebenenfalls Waschen mit Wasser,

- g) gegebenenfalls Nachbehandlung, gegebenenfalls in Anwesenheit des erfindungsgemäß eingesetzten Polymers (Komponente A).

5 Die Behandlung der Metalloberfläche in Schritt e) kann dabei eine Passivierung, insbesondere Phosphatierung, nach dem Fachmann bekannten Verfahren sein. Dabei wird auf dem Metall eine Schutzschicht, ein Film oder eine Imprägnierung aufgebracht. Wird in Schritt e) eine Phosphatierung durchgeführt, ist eine Nachbehandlung der Metalloberfläche in Schritt g) mit passivierenden Zusätzen möglich.

- 10 Das Waschen mit Wasser erfolgt zwischen den einzelnen Verfahrensschritten, um eine Verunreinigung der für den jeweils folgenden Schritt erforderlichen Lösung mit Komponenten der in dem vorhergegangenen Schritt eingesetzten Lösung zu vermeiden. Es ist jedoch auch denkbar, das erfindungsgemäße Verfahren als „no rinse Verfahren“ durchzuführen, das heißt, ohne die Schritte b), d) und f).

- 15 Die Schritte des Reinigens (Schritt a)) und der Behandlung der Metalloberfläche in Anwesenheit des erfindungsgemäß eingesetzten Polymers (Komponente A), bevorzugt des Passivierens (Schritt e)) können auch in einem Schritt ausgeführt werden, d.h. mit einer Formulierung, die neben den üblichen Reinigungsmitteln auch die erfindungsgemäße
20 Zusammensetzung enthält.

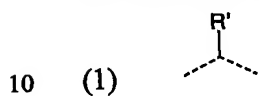
Im Anschluß an die Verfahrensschritte a) bis g) kann die Metalloberfläche mit einem Lack versehen werden. Die Lackierung erfolgt ebenfalls nach dem Fachmann bekannten Verfahren.

- 25 Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Abscheidung von Metallen oder Metallegierungen auf einer Metalloberfläche, wobei die Metalloberfläche mit einer Zusammensetzung in Kontakt gebracht wird, die die Komponenten A, B und gegebenenfalls C enthält, oder mit einer
30 Zusammensetzung, die zusätzlich zu den Komponenten A, B und gegebenenfalls C als weitere Komponenten die Komponenten I, gegebenenfalls J, gegebenenfalls K und

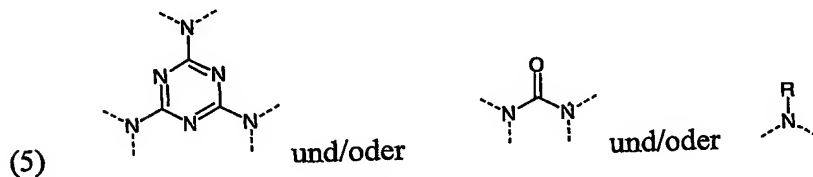
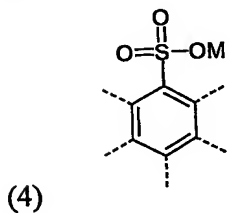
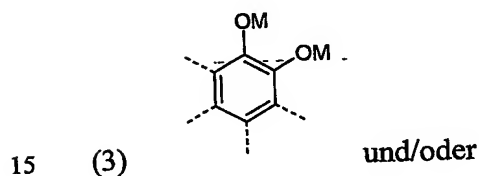
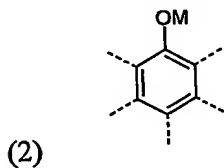
gegebenenfalls L enthält. Geeignete Komponenten A, B, C, I, J, K, L sind bereits vorstehend erwähnt.

- 5 Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Abscheidung von Metallen oder Metallegierungen auf einer Kunststoffoberfläche, wobei die Kunststoffoberfläche mit einem Polymer (Komponente A) in Kontakt gebracht wird, aufgebaut aus

dem Strukturelement (1)



und mindestens drei Strukturelementen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus



worin

in Strukturelement (1)

R' Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkarylrest mit weniger als 31 Kohlenstoffatomen ist, der gegebenenfalls mit Alkylresten oder heteroatomhaltigen Gruppen, bevorzugt Chloro-, Hydroxy- oder Aminogruppen, substituiert sein kann oder durch Heteroatome, bevorzugt Stickstoff oder Sauerstoff, unterbrochen sein kann oder Doppelbindungen enthalten kann; bevorzugt ist R' Wasserstoff oder C₁₋₆-Alkyl, C₁₋₆-Hydroxyalkyl, C₁₋₆-Aminoalkyl oder C₆₋₁₀-Aryl,

in Strukturelement (3)

R'' und R''' beliebige Reste mit einem Molekulargewicht von < 200 g/mol bedeuten, bevorzugt unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkarylreste, besonders bevorzugt Wasserstoff oder C₁₋₆-Alkyl- oder C₆₋₁₀-Arylreste,

in Strukturelement (2), (3) und (4)

M jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein Kation, bevorzugt ein Alkalimetallkation, besonders bevorzugt ein Natrium- oder Kaliumion bedeutet, oder ein zwei- oder mehrwertiges Kation, bevorzugt ein Erdalkalimetallkation oder Zn, Zr, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Al, Ce, V, besonders bevorzugt Magnesium, Calcium, Zink oder Mangan, wenn genügend zu kompensierende negative Ladungen vorhanden sind,

und

in Strukturelement (5)

R Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkarylrest, der gegebenenfalls mit Alkylresten oder heteroatomhaltigen Gruppen, bevorzugt Chloro-, Hydroxy- oder Aminogruppen, substituiert sein kann oder durch Heteroatome, bevorzugt Stickstoff oder Sauerstoff, unterbrochen sein kann; bevorzugt ist R Wasserstoff oder C₁₋₆-Alkyl, C₁₋₆-Hydroxyalkyl, C₁₋₆-Aminoalkyl oder C₆₋₁₀-Aryl.

Bevorzugt wird die Kunststoffoberfläche in dem erfindungsgemäßen Verfahren mit einer Zusammensetzung in Kontakt gebracht wird, die die Komponenten A, B und gegebenenfalls C enthält, oder mit einer Zusammensetzung, die zusätzlich zu den Komponenten A, B und gegebenenfalls C als weitere Komponenten die Komponenten I,

gegebenenfalls J, gegebenenfalls K und gegebenenfalls L enthält. Geeignete Komponenten A, B, C, I, J, K, L sind bereits vorstehend erwähnt.

- 5 Eine Abscheidung von Metallen oder Metallegierungen auf einer Kunststoffoberfläche wird im allgemeinen bei einer Kunststoffmetallisierung insbesondere bei der Herstellung von Leiterplatten durchgeführt.
- 10 Die Abscheidung von Metallen oder Metallegierungen auf Metall- oder Kunststoffoberflächen erfolgt in den erfindungsgemäßen Verfahren in einer besonders bevorzugten Ausführungsform jeweils chemisch oder elektrochemisch. Solche Verfahren sind dem Fachmann bekannt. Besonders bevorzugt erfolgt in dem erfindungsgemäßen Verfahren eine chemische oder elektrochemische Goldabscheidung, chemische oder
- 15 elektrochemische Kupferabscheidung, chemische oder elektrochemische Nickelabscheidung, chemische Palladiumabscheidung, elektrochemische Zinkabscheidung, elektrochemische Zinnabscheidung. Die genannten Verfahren schließen neben der Abscheidung der genannten Metalle auch deren Legierungen mit anderen Elementen ein; dabei sind besonders bevorzugt CuZn, CuSn, CuNi, SnPb, SnAgBiCu, SnAgCu, SnBi,
- 20 SnAg, SnCu, NiPd, ZnFe, ZnNi, ZnCo, ZnMn, wobei die genannten Bestandteile der Legierung in beliebiger Konzentration in der Legierung enthalten sein können. Erfindungsgemäß sind auch Verfahren, bei denen leitfähige Polymere abgeschieden werden, wobei diese im weitesten Sinn als Metalle angesehen werden. Ein derartiges leitfähiges Polymer ist Polypyrrol.

25

- Weitere Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind z.B. Reinigungs-, Ätz-, Glänz- und Picklingverfahren, bei denen neben dem erfindungsgemäßen Einsatz der Komponente A gleichzeitig Säuren, Oxidationsmittel und Korrosionsinhibitoren sowie
- 30 gelöste Metallsalze eingesetzt werden, sowie Verfahren zur Herstellung von Leiterplatten bei denen Zusammensetzungen enthaltend die Komponente A sowohl bei der Metallisierung der Leiterplatte einschließlich der darin enthaltenen Bohrungen wie auch

zur Oberflächenbehandlung der Leiterplatte eingesetzt werden kann. Zusammensetzungen enthaltend die Komponente A können einerseits bei der Oberflächenbehandlung von auf der Leiterplatte vorliegenden Metallen eingesetzt werden, etwa mit dem Ziel des Korrosionsschutzes oder bei der Verbesserung der Lötbarkeit, wie auch in Verfahren, bei denen nicht leitende Oberflächen im Rahmen der Metallabscheidung mit den erfindungsgemäß eingesetzten Zusammensetzungen enthaltend die Komponente A behandelt werden, etwa mit dem Ziel der Durchkontaktierung von Leiterplatten.

Neben dem Einsatz des erfindungsgemäß eingesetzten Polymers (Komponente A) in den genannten Verfahren, insbesondere zum Beizen bzw. Passivieren, insbesondere Phosphatieren von Metalloberflächen oder zur Abscheidung von Metallen auf Metall- oder Kunststoffoberflächen ist es möglich, die erfindungsgemäß eingesetzten Polymere (Komponente A) überall dort zuzusetzen, wo Korrosionsschutz erwünscht ist.

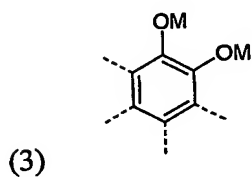
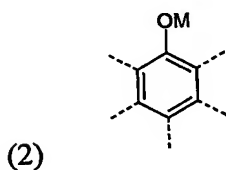
Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist die Verwendung von Polymeren (Komponente A) aufgebaut aus

dem Strukturelement (1)

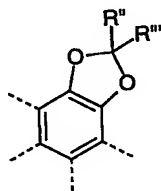


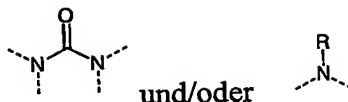
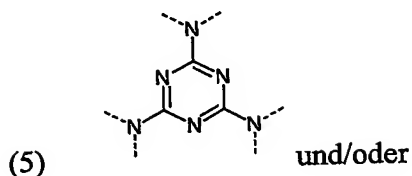
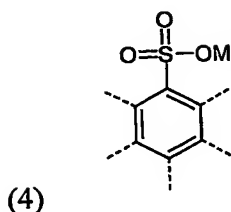
20

und mindestens drei Strukturelementen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus



und/oder





worin

in Strukturelement (1)

- 5 R' Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkarylrest mit weniger als 31 Kohlenstoffatomen ist, der gegebenenfalls mit Alkylresten oder heteroatomhaltigen Gruppen, bevorzugt Chloro-, Hydroxy- oder Aminogruppen, substituiert sein kann oder durch Heteroatome, bevorzugt Stickstoff oder Sauerstoff, unterbrochen sein kann oder Doppelbindungen enthalten kann;
 10 bevorzugt ist R' Wasserstoff oder C₁₋₆-Alkyl, C₁₋₆-Hydroxyalkyl, C₁₋₆-Aminoalkyl oder C₆₋₁₀-Aryl,

in Strukturelement (3)

- R'' und R''' beliebige Reste mit einem Molekulargewicht von < 200 g/mol bedeuten, bevorzugt unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-,
 15 Aralkyl- oder Alkarylreste, besonders bevorzugt Wasserstoff oder C₁₋₆-Alkyl- oder C₆₋₁₀-Arylreste,

in Strukturelement (2), (3) und (4)

- M jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein Kation, bevorzugt ein Alkalimetallkation, besonders bevorzugt ein Natrium oder Kaliumion bedeutet,
 20 oder ein zwei- oder mehrwertiges Kation, bevorzugt ein Erdalkalimetallkation oder Zn, Zr, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Al, Ce, V, besonders bevorzugt Magnesium, Calcium, Zink oder Mangan, wenn genügend zu kompensierende negative Ladungen vorhanden sind,

und

- 25 in Strukturelement (5)

- 42 -

R Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkarylrest, der gegebenenfalls mit Alkylresten oder heteroatomhaltigen Gruppen, bevorzugt Chloro-, Hydroxy- oder Aminogruppen, substituiert sein kann oder durch Heteroatome, bevorzugt Stickstoff oder Sauerstoff, unterbrochen sein kann; bevorzugt ist R Wasserstoff oder C₁₋₆-Alkyl, C₁₋₆-Hydroxyalkyl, C₁₋₆-Aminoalkyl oder C₆₋₁₀-Aryl,

zur Behandlung von Metall. Bevorzugt werden die Polymere (Komponente A) zur Korrosionsinhibierung von Metalloberflächen eingesetzt.

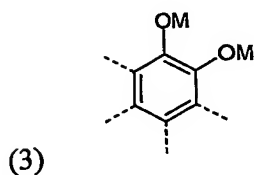
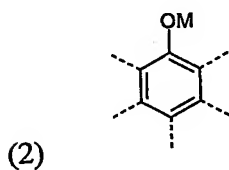
Bevorzugt eingesetzte Polymere sowie geeignete Metalloberflächen und geeignete Verfahren zur Korrosionsinhibierung bzw. Verfahren, in denen die genannten Polymere verwendet werden können, wurden bereits vorstehend genannt.

Eine weitere bevorzugte Verwendung betrifft die Verwendung von Polymeren aufgebaut aus

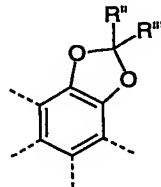
dem Strukturelement (1)

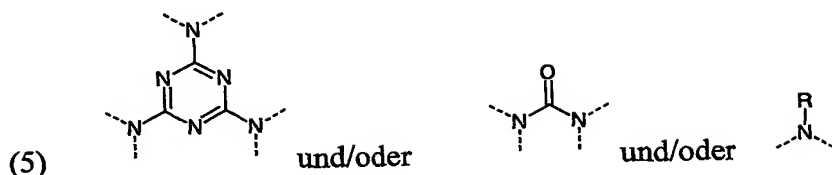
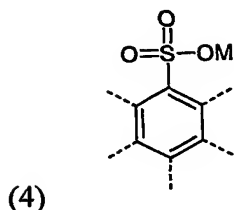


und mindestens drei Strukturelementen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus



und/oder





worin

in Strukturelement (1)

- 5 R' Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkarylrest mit weniger als 31 Kohlenstoffatomen ist, der gegebenenfalls mit Alkylresten oder heteroatomhaltigen Gruppen, bevorzugt Chloro-, Hydroxy- oder Aminogruppen, substituiert sein kann oder durch Heteroatome, bevorzugt Stickstoff oder Sauerstoff, unterbrochen sein kann oder Doppelbindungen enthalten kann;
 10 bevorzugt ist R' Wasserstoff oder C₁₋₆-Alkyl, C₁₋₆-Hydroxyalkyl, C₁₋₆-Aminoalkyl oder C₆₋₁₀-Aryl,

in Strukturelement (3)

- R'' und R''' beliebige Reste mit einem Molekulargewicht von < 200 g/mol bedeuten, bevorzugt unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-,
 15 Aralkyl- oder Alkarylreste, besonders bevorzugt Wasserstoff oder C₁₋₆-Alkyl- oder C₆₋₁₀-Arylreste,

in Strukturelement (2), (3) und (4)

- M jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein Kation, bevorzugt ein Alkalimetallkation, besonders bevorzugt ein Natrium oder Kaliumion bedeutet,
 20 oder ein zwei- oder mehrwertiges Kation, bevorzugt ein Erdalkalimetallkation oder Zn, Zr, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Al, Ce, V, besonders bevorzugt Magnesium, Calcium, Zink oder Mangan, wenn genügend zu kompensierende negative Ladungen vorhanden sind,

und

- 25 in Strukturelement (5)

- 44 -

R Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkarylrest, der gegebenenfalls mit Alkylresten oder heteroatomhaltigen Gruppen, bevorzugt Chloro-, Hydroxy- oder Aminogruppen, substituiert sein kann oder durch Heteroatome, bevorzugt Stickstoff oder Sauerstoff, unterbrochen sein kann; bevorzugt ist R Wasserstoff oder C₁₋₆-Alkyl, C₁₋₆-Hydroxyalkyl, C₁₋₆-Aminoalkyl oder C₆₋₁₀-Aryl,
 5 zur Abscheidung von Metallen oder Metallegierungen auf einer Kunststoffoberfläche.

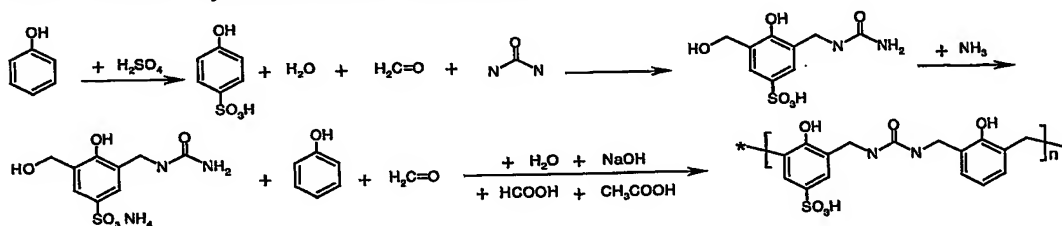
Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung zusätzlich.

10

Beispiele

Herstellung von Polymeren P

Folgende Polymere wurden nach technisch üblicher Methode nach dem unten beschriebenen Syntheschema hergestellt:



15

Tabelle 1: Probenzusammensetzung (Eduktmenge in mol)

| Polymer-Nummer | Phenol | H ₂ SO ₄ 96 % | Ethanol- | Harnstoff | Form-aldehyd | NH ₃ (25 %) | Phenol | Brenzkattechin | Form-aldehyd | NaOH (50 %) | Arzensäure | Essigsäure | Benzoesäure | extra H ₂ O- | Zugabe | Massenanteil | pH- |
|----------------|--------|-------------------------------------|----------|-----------|--------------|------------------------|--------|----------------|--------------|-------------|------------|------------|-------------|-------------------------|--------|--------------|-----|
| 1 | 1,0 | 1,1 | --- | 1,1 | 1,9 | 0,6 | 0,7 | --- | 0,5 | 0,8 | 0,1 | 0,4 | --- | 12,4 | 41,9 | 3,8 | |
| 2 | 1,0 | 1,1 | --- | 1,1 | 1,9 | 0,6 | --- | 0,7 | 0,5 | 0,9 | 0,1 | 1,0 | --- | 12,4 | 42,5 | 4,0 | |
| 3 | 1,0 | 1,1 | 1,1 | --- | 1,9 | 0,6 | 0,7 | --- | 0,5 | 1,0 | 0,2 | 2,7 | --- | 12,4 | 40,2 | 4,4 | |
| 4 | 1,0 | 1,1 | --- | 1,1 | 1,9 | 0,6 | 0,4 | 0,4 | 0,5 | 0,9 | 0,2 | 0,4 | --- | 12,9 | 43,0 | 3,9 | |
| 5 | 1,0 | 1,1 | --- | 1,1 | 1,9 | 0,6 | 0,5 | 0,2 | 0,5 | 0,8 | 0,2 | 0,6 | --- | 8,0 | 48,9 | 3,9 | |
| 6 | 1,0 | 1,1 | --- | 1,1 | 1,9 | 0,6 | 0,7 | --- | 0,5 | 0,8 | --- | 1,1 | --- | 7,4 | 48,6 | 3,9 | |
| 7 | 1,0 | 1,1 | --- | 1,1 | 1,9 | 0,6 | 0,7 | --- | 0,5 | 0,8 | --- | --- | 2,7 | 7,4 | 36,9 | 4,8 | |
| 8 | 1,0 | 1,1 | --- | 1,1 | 1,9 | 0,6 | 0,7 | --- | 0,5 | 0,7 | --- | --- | --- | 12,9 | 43,3 | 7,2 | |
| 9 | 1,0 | 1,1 | --- | 1,1 | 1,9 | 0,6 | 0,7 | --- | 0,5 | 0,8 | --- | --- | --- | 12,9 | 42,1 | 8,2 | |

- 46 -

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|-----|
| 10 | 1,0 | 1,1 | --- | 1,1 | 1,9 | 0,6 | --- | 0,7 | 0,5 | 0,7 | --- | --- | 12,9 | 45,4 | 7,0 |
| 11 | 1,0 | 1,1 | --- | 1,1 | 1,9 | 0,6 | --- | 0,7 | 0,5 | 0,8 | --- | --- | 12,9 | 45,8 | 8,0 |

Korrosionsinhibierende Wirkung von der erfindungsgemäß eingesetzten Polymere auf Stahl

5 Prüfmethode

Gravimetrische Ermittlung der Korrosionsrate als Masseverlust: Elektrolyt: 0,03 M-NaCl in VE- (voll entsalztem) Wasser, mit KOH auf pH 10 eingestellt, Dosierung der Prüfsubstanz im Elektrolyt 2% Wirkstoff, Prüfung bei Raumtemperatur, 7 Tage. Standards: Korrosionstest ohne Prüfsubstanz und Korrosionstest mit Korantin PAT (1%).

10

Ergebnis

Alle geprüften Substanzen wirken korrosionsinhibierend. Hinsichtlich der Inhibierungswirkung ist kein eindeutiger Unterschied zwischen Brenzkatechin-haltigen und Brenzkatechin-freien Wirkstoffen zu erkennen (siehe nachfolgende Tabelle 2).

- 48 -

Tabelle 2: Gravimetrische Korrosionstests

| Probe | | Inhibierungs- effizienz | | Massenverlust / mg cm ⁻² | | | pH des Elektrolyten | |
|--|----------------------------|----------------------------|---------|-------------------------------------|---------|---------|---------------------|---------|
| Nummer | WS ¹⁾ Gehalt | Blech 1 | Blech 2 | Durchschnitt | Blech 1 | Blech 2 | Blech 1 | Blech 2 |
| 1 | 42% | 56% | 54% | 1,09 | 1,13 | | 4 | 4 |
| 2 | 43% | | 57% | | 1,06 | | 4 | 4 |
| 3 | 40% | 6% | 14% | 2,320 | 2,130 | | 4 | 4 |
| 4 | 43% | 21% | 27% | 1,96 | 1,81 | | 4 | 4 |
| 5 | 49% | 33% | 33% | 1,650 | 1,650 | | 4 | 4 |
| 6 | 49% | 68% | 88% | 0,79 | 0,29 | | 4 | 4 |
| 7 | 37% | 82% | 82% | 0,43 | 0,45 | | 4 | 4 |
| 8 | 43% | 78% | 79% | 0,54 | 0,52 | | 7 | 7 |
| 9 | 42% | 24% | 21% | 0,51 | 0,53 | | 8 | 7 |
| 10 | 45% | 24% | 26% | 0,51 | 0,50 | | 7 | 5 |
| 11 | 46% | 15% | 20% | 0,57 | 0,53 | | 7 | 7 |
| Standard (Korantin PAT) | | 89% | 85% | 0,08 | 0,11 | | 9 | 9 |
| Standard ohne WS ¹⁾ (pH 10) | | | | 0,71 | 0,71 | | 10 | 7 |
| Standard ohne WS ¹⁾ (pH 7) | | | | 0,67 | 0,69 | | 7 | 6 |
| Standard ohne WS ¹⁾ (pH 4) | | | | 2,47 | 2,54 | 2,40 | 6 | 6 |

Dosierung der Prüfsubstanzen 2 Gew.% WS, Dosierung Korantin PAT 1 Gew.%

Inhibierungseffizienz $E = 1 - (\Delta m_{\text{Probe}} / \Delta m_0)$; Δm_0 ist der Massenverlust des Standards ohne Wirkstoff in einem Elektrolyten gleichen pH-Werts.

1) Wirkstoff-Gehalt

Die Polymere werden in folgenden Formulierungen zur Metallbehandlung nach technisch üblichen Verfahren eingesetzt.

5 Beispiele B1–B4

Stahlbleche, die mit Zink galvanisch beschichtet sind, werden durch 60 sec Tauchen bei 50°C mit folgenden Formulierungen behandelt:

| | Beispiel B1 | Beispiel B2 | Beispiel B3 | Beispiel B4 |
|--------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Polymer 1 | 60 | 60 | | |
| Polymer 2 | | | 50 | |
| Polymer 3 | | | | 40 |
| MgCl ₂ | 8.5 | | | |
| Na-acetat | 45 | 8,5 | | |
| Na-formiat | 80 | 64 | | |
| Salpetersäure 65% | | 40 mL/L | | |
| H ₂ SO ₄ | | | 5.5 | |
| H ₃ PO ₄ | | | 16 | |
| NaNO ₃ | | | | 50 |
| Ameisensäure | | | | 75 |
| Essigsäure | | | | 16 |

Die Zahlen in der Tabelle bezeichnen die Konzentration des jeweiligen Stoffs in Wasser in g/L, wenn nicht anders angegeben.

10

Beispiel B5–B8

Analog zu B1–B4, jedoch mit Stahlblechen, die mit ZnFe (10 Gew.% Fe-Anteil) galvanisch beschichtet sind.

15

Beispiel B9

Aluminiumblech wird bei einer Stromdichte von 15 A/dm² und 100°C in einer Lösung folgender Zusammensetzung anodisiert:

- 50 -

H₃PO₄ 70 Gew.%, H₂SO₄ 10 Gew.%, HNO₃ 4 Gew.%, Borsäure 0.5 Gew.%, NH₅F₂ 16 Gew.%, Polymer 4 9.5 Gew.%.

Beispiel B10

- 5 Gußeisen wird 15 s bei Raumtemperatur in eine Lösung getaucht bestehend aus 10% H₂SO₄ und 30 Gew.% des Polymer 5.

Beispiel B11

- 10 100 g einer Polymerdispersion (30% Feststoffgehalt bestehend aus einem Copolymer der Zusammensetzung 47 Gew.% n-Butylacrylat, 50 Gew.% Styrol, 3 Gew.% Acrylsäure) werden mit 100 g Wasser und 2 g des Polymer 10 gemischt und zum Lackieren eines verzinkten und mit HNO₃ (0.05 Gew.%) passivierten Stahlblechs verwendet.

Beispiel B12: Elektrochemische Zinklegierungsabscheidung

- 15 Zur elektrochemischen Abscheidung einer Legierungsschicht aus Zink und eines weiteren Metalls M bei 40°C und einer Stromdichte von 1.5 A/dm² werden galvanische Bäder folgender Zusammensetzung eingesetzt.

10 g/L Zink, als Zinkoxid

2 g/L Metall M, als Sulfat

100 g/L Natriumhydroxid

20 15 g/L carboxymethyliertes Polyethylenimin, Na-Salz, aus Beispiel 1

5 g/L Polyethylenimin Lugalvan G20 der Fa. BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/Rh.

5 g/L Polymer 7

1 g/L Pyridiniumpropylsulfobetain

- 25 Das Metall M ist wahlweise Kobalt, Eisen, Nickel oder Mangan.

Anwendungstests B1–B11

Die Produkte der Beispiele B1 bis B11 werden im Salzsprühtest geprüft und weisen Standzeiten auf, die 5–30% höher liegen, als bei vergleichbaren Verfahren, in denen die erfindungsgemäß eingesetzten Polymere nicht zur Anwendung kommen.

Patentansprüche

5

1. Zusammensetzung zur Behandlung von Metalloberflächen enthaltend

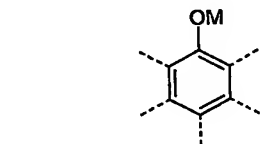
- a) mindestens ein Polymer als Komponente A aufgebaut aus dem Strukturelement (1)

10

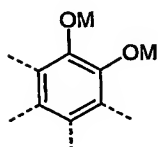


und mindestens drei Strukturelementen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

15

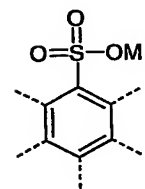
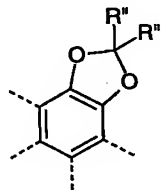


(2)

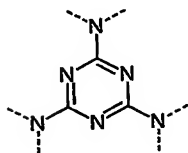


(3)

und/oder

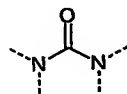


(4)



(5)

und/oder



und/oder



worin

in Strukturelement (1)

R' Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkarylrest mit weniger als 31 Kohlenstoffatomen ist, der gegebenenfalls mit Alkylresten oder heteroatomhaltigen Gruppen substituiert sein kann oder durch Heteroatome unterbrochen sein kann oder Doppelbindungen enthalten kann;

in Strukturelement (3)

R'' und R''' beliebige Reste mit einem Molekulargewicht von < 200 g/mol bedeuten,

in Strukturelement (2), (3) und (4)

M jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein Kation, und

in Strukturelement (5)

R Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkarylrest, der gegebenenfalls mit Alkylresten oder heteroatomhaltigen Gruppen substituiert sein kann oder durch Heteroatome unterbrochen sein kann;

b) Wasser oder ein anderes Lösungsmittel, das geeignet ist, das Polymer (Komponente A) zu lösen, zu dispergieren, suspendieren oder zu emulgieren als Komponente B;

c) gegebenenfalls oberflächenaktive Verbindungen, Dispergiermittel, Suspendiermittel und/oder Emulgiermittel als Komponente C.

2. Zusammensetzung zur Abscheidung von Metallen oder Metallegierungen auf Kunststoffoberflächen enthaltend:

a) mindestens ein Polymer als Komponente A aufgebaut aus dem Strukturelement (1)

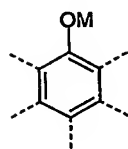


und mindestens drei Strukturelementen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

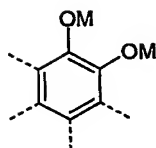
5

10

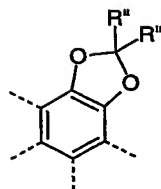
(2)



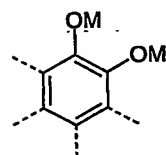
(3)



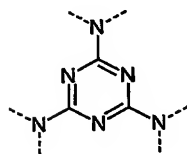
und/oder



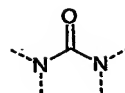
(4)



(5)



und/oder



und/oder



15

worin

in Strukturelement (1)

R' Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkarylrest mit weniger als 31 Kohlenstoffatomen ist, der gegebenenfalls mit Alkylresten oder heteroatomhaltigen Gruppen

substituiert sein kann oder durch Heteroatome unterbrochen sein kann oder
Doppelbindungen enthalten kann;

in Strukturelement (3)

R'' und R''' beliebige Reste mit einem Molekulargewicht von < 200
g/mol bedeuten,

in Strukturelement (2), (3) und (4)

M jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein Kation,
und

in Strukturelement (5)

R Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkarylrest, der
gegebenenfalls mit Alkylresten oder heteroatomhaltigen Gruppen substituiert sein
kann oder durch Heteroatome unterbrochen sein kann;

b) Wasser oder ein anderes Lösungsmittel, das geeignet ist, das Polymer
(Komponente A) zu lösen oder zu dispergieren, suspendieren oder zu emulgieren
als Komponente B;

c) gegebenenfalls oberflächenaktive Verbindungen, Dispergiermittel, Suspendier-
mittel und/oder Emulgiermittel als Komponente C.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 enthaltend zusätzlich zu den Komponenten A, B
und gegebenenfalls C

d) mindestens ein Salz, eine Säure oder eine Base basierend auf
Übergangsmetallkationen, Übergangsmetalloxoanionen, Fluorometallaten oder
Lanthanoiden als Komponente D,
und/oder

e) mindestens eine Säure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphorsäure,
Schwefelsäure, Sulfonsäuren, Salpetersäure, Flußsäure und Salzsäure als
Komponente E,

und/oder

f) mindestens einen weiteren Korrosionsinhibitor als Komponente F,

und/oder

g) Verbindungen des Ce, Ni, Co, V, Fe, Zn, Zr, Ca, Mn, Mo, W, Cr und/oder Bi als
Komponente G,

und/oder

h) weitere Hilfs- und Zusatzstoffe als Komponente H.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2 enthaltend neben den Komponenten A,
B und gegebenenfalls C:

i) mindestens ein Metalloxid und/oder Metallsalz als Komponente I,

j) gegebenenfalls mindestens einen Komplexbildner als Komponente J,

k) gegebenenfalls mindestens eine Säure oder ein Alkali- oder Erdalkalimetallsalz
der entsprechenden Säure als Komponente K,

l) gegebenenfalls weitere Additive als Komponente L.

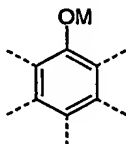
5. Verfahren zur Behandlung einer Metalloberfläche, dadurch gekennzeichnet, daß
die Metalloberfläche mit einem Polymer (Komponente A) in Kontakt gebracht
wird, aufgebaut aus

mindestens einem Polymer als Komponente A aufgebaut aus dem Strukturelement

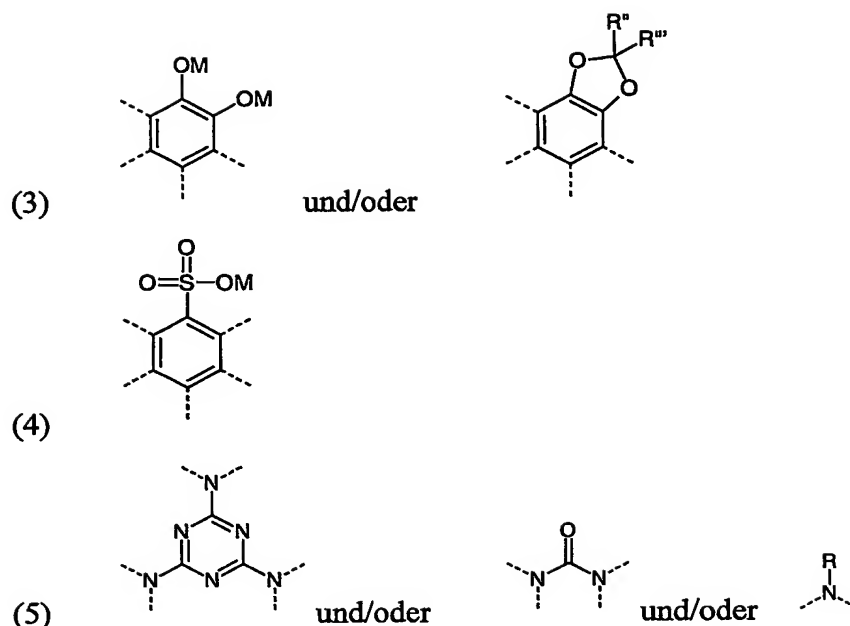
(1)



und mindestens drei Strukturelementen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus



- 56 -



5 worin

in Strukturelement (1)

R' Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkarylrest mit weniger als 31 Kohlenstoffatomen ist, der gegebenenfalls mit Alkylresten oder heteroatomhaltigen Gruppen substituiert sein kann oder durch

10 Heteroatome unterbrochen sein kann oder Doppelbindungen enthalten kann;

in Strukturelement (3)

R'' und R''' beliebige Reste mit einem Molekulargewicht von < 200 g/mol bedeuten,

in Strukturelement (2), (3) und (4)

15 M jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein Kation,
und

in Strukturelement (5)

R Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkarylrest, der gegebenenfalls mit Alkylresten oder heteroatomhaltigen Gruppen substituiert sein kann oder durch Heteroatome unterbrochen sein kann.

20

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberfläche mit einer Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 oder 3 in Kontakt gebracht wird.

5

7. Verfahren nach Anspruch 6 umfassend die Schritte:

- a) gegebenenfalls Reinigung der Metalloberfläche zur Entfernung von Ölen, Fetten und Schmutz,
- b) gegebenenfalls Waschen mit Wasser,
- 10 c) gegebenenfalls Pickling, um Rost oder andere Oxide zu entfernen, gegebenenfalls in Anwesenheit des erfindungsgemäß eingesetzten Polymers (Komponente A),
- d) gegebenenfalls Waschen mit Wasser,
- e) Behandlung der Metalloberfläche in Anwesenheit des erfindungsgemäß eingesetzten Polymers (Komponente A),
- 15 f) gegebenenfalls Waschen mit Wasser,
- g) gegebenenfalls Nachbehandlung, gegebenenfalls in Anwesenheit des erfindungsgemäß eingesetzten Polymers (Komponente A).

20

8. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberfläche mit einer Zusammensetzung gemäß Anspruch 2 oder 4 in Kontakt gebracht wird.

9. Verfahren zur Abscheidung von Metallen oder Metallegierungen auf einer Kunststoffoberfläche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffoberfläche mit einem Polymer (Komponente A) in Kontakt gebracht wird, aufgebaut aus

25

mindestens einem Polymer als Komponente A aufgebaut aus dem Strukturelement

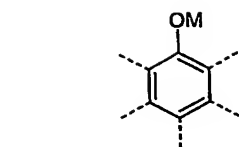
(1)



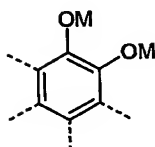
30

und mindestens drei Strukturelementen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

5

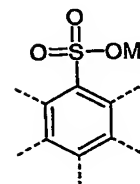
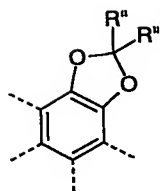


(2)

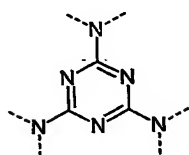


(3)

und/oder

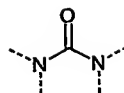


(4)



(5)

und/oder



und/oder



10

worin

in Strukturelement (1)

R' Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkarylrest mit weniger als 31 Kohlenstoffatomen ist, der gegebenenfalls mit Alkylresten oder heteroatomhaltigen Gruppen substituiert sein kann oder durch Heteroatome unterbrochen sein kann oder Doppelbindungen enthalten kann;

15

in Strukturelement (3)

R'' und R''' beliebige Reste mit einem Molekulargewicht von < 200 g/mol bedeuten,

in

Strukturelement

(2),

(3)

und

(4)

M jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein Kation,
und
in Strukturelement (5)

5 R Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkarylrest, der
gegebenenfalls mit Alkylresten oder heteroatomhaltigen Gruppen
substituiert sein kann oder durch Heteroatome unterbrochen sein kann.

10 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffoberfläche
mit einer Zusammensetzung gemäß Anspruch 2 oder 4 in Kontakt gebracht wird.

11. Verfahren nach Anspruch 8 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß eine chemische
oder elektrochemische Metallabscheidung durchgeführt wird.

15

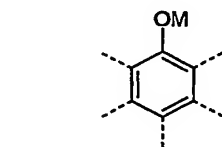
12. Verwendung von Polymeren aufgebaut aus

mindestens einem Polymer als Komponente A aufgebaut aus dem Strukturelement
(1)

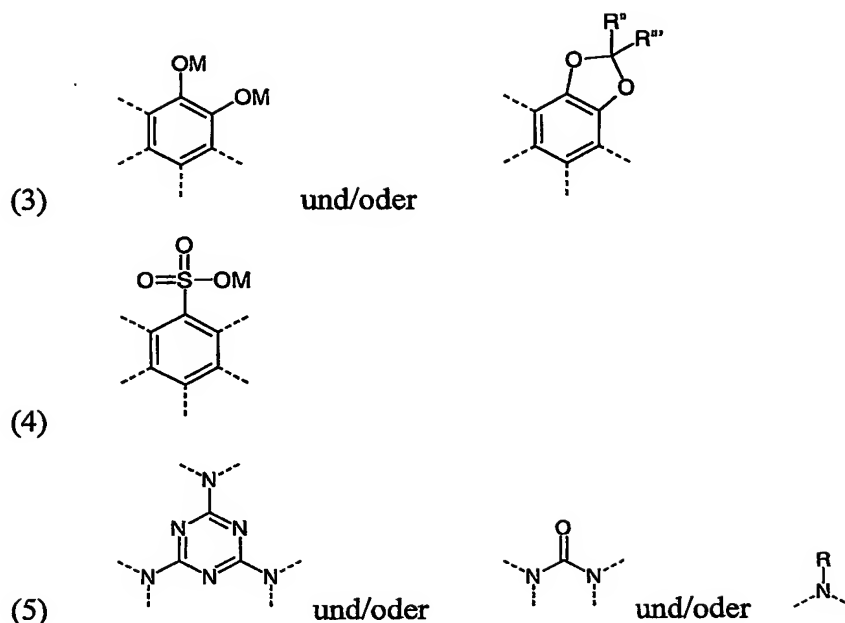
20



und mindestens drei Strukturelementen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus



(2)



5

worin

in Strukturelement (1)

R' Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkarylrest mit weniger als 31 Kohlenstoffatomen ist, der gegebenenfalls mit Alkylresten oder heteroatomhaltigen Gruppen substituiert sein kann oder durch Heteroatome unterbrochen sein kann oder Doppelbindungen enthalten kann;

10

in Strukturelement (3)

R'' und R''' beliebige Reste mit einem Molekulargewicht von < 200 g/mol bedeuten,

in Strukturelement (2), (3) und (4)

15

M jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein Kation, und

in Strukturelement (5)

R Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkarylrest, der gegebenenfalls mit Alkylresten oder heteroatomhaltigen Gruppen, substituiert sein kann oder durch Heteroatome unterbrochen sein kann;

20

zur Behandlung von Metalloberflächen.

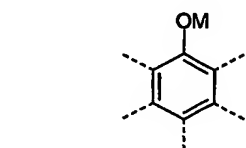
13. Verwendung von Polymeren aufgebaut aus

mindestens einem Polymer als Komponente A aufgebaut aus dem Strukturelement

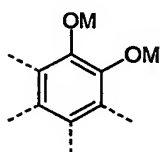
(1)



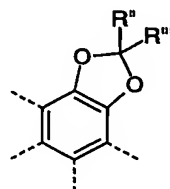
und mindestens drei Strukturelementen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus



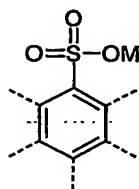
(2)



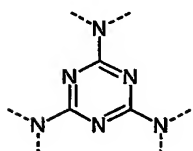
und/oder



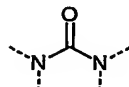
(3)



(4)



und/oder



und/oder



worin

in Strukturelement (1)

R' Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkarylrest mit weniger als 31 Kohlenstoffatomen ist, der gegebenenfalls mit Alkylresten oder heteroatomhaltigen Gruppen substituiert sein kann oder durch Heteroatome unterbrochen sein kann oder Doppelbindungen enthalten kann;

in Strukturelement (3)

R'' und R''' beliebige Reste mit einem Molekulargewicht von < 200 g/mol
bedeuten,

5 in Strukturelement (2), (3) und (4)

M jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein Kation,
und

in Strukturelement (5)

10 R Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkarylrest, der
gegebenenfalls mit Alkylresten oder heteroatomhaltigen Gruppen,
substituiert sein kann oder durch Heteroatome unterbrochen sein kann;
zur Abscheidung von Metallen oder Metallegierungen auf einer
Kunststoffoberfläche.

15

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

10/500306

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. Juli 2003 (10.07.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2003/056061 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09D 5/08

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2002/014784

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Dezember 2002 (27.12.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 63 892.2 27. Dezember 2001 (27.12.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FERNANDEZ CON-
ZALEZ, Monica [ES/DE]; Steubenstrasse 14, 69121
Heidelberg (DE). JÄGER, Hans-Ulrich [DE/DE]; Er-
schigweg 31, 67434 Neustadt (DE). NEUMANN, Peter
[DE/DE]; Poststrasse 28, 68309 Mabbgeun (DE). WIT-
TELER, Helmut [DE/DE]; Im Höhnhausen 16, 67157
Wachenheim (DE).

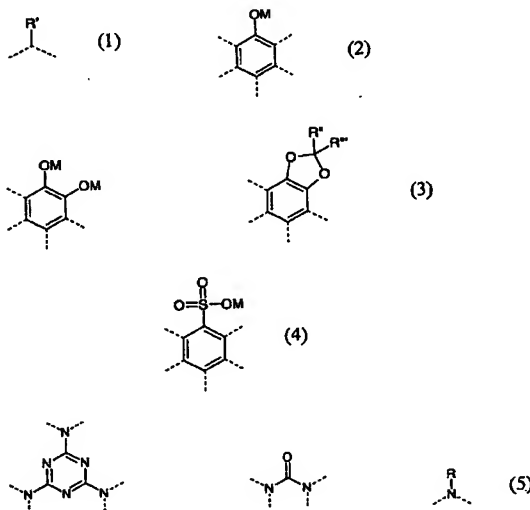
(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-An-
lage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: POLYMER DERIVATIVES FOR THE TREATMENT OF METALS

(54) Bezeichnung: DERIVATE VON POLYMEREN FÜR DIE METALLBEHANDLUNG



(57) Abstract: The invention relates to a composition for treating metal surfaces and for separating metals or metal alloys from plastic surfaces, containing a) at least one polymer as component A made of structural element (1) and at least three structural elements from a group comprising (2), (3), (4), (5); b) water or another solvent suitable to solve, disperse, suspend, or emulsify the polymer as component B; c) optional surface-active compounds, dispersing agents, suspending agents, and/or emulsifiers as component C. The invention also relates to a method for treating a metal surface and a method for separating metals or metal alloys from a plastic surface, the metal surface or plastic surface being brought into contact with a polymer (component A). Also disclosed is the use of polymers (component A) to treat metal surfaces and separate metals or metal alloys from a plastic surface and polymers made of special components A'a, A'b, and A'c.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2003/056061 A3



SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(88) **Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts:**

29. Januar 2004

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung zur Behandlung von Metalloberflächen sowie zur Abscheidung von Metallen oder Metallegierungen auf Kunststoffoberflächen enthaltend a) mindestens ein Polymer als Komponente A aufgebaut aus dem Strukturelement (1) und mindestens drei Strukturelementen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (2), (3), (4), (5), b) Wasser oder ein anderes Lösungsmittel, das geeignet ist, das Polymer zu lösen, zu dispergieren, suspendieren oder zu emulgieren als Komponente B; c) gegebenenfalls oberflächenaktive Verbindungen, Dispergiermittel, Suspendiermittel und/oder Emulgiermittel als Komponente C. Des weiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Behandlung einer Metalloberfläche, sowie ein Verfahren zur Abscheidung von Metallen oder Metallegierungen auf einer Kunststoffoberfläche, worin die Metall- oder Kunststoffoberfläche mit einem Polymer (Komponente A) in Kontakt gebracht wird. Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung von Polymeren (Komponente A) zur Behandlung von Metalloberflächen sowie zur Abscheidung von Metallen oder Metallegierungen auf einer Kunststoffoberfläche und Polymere, aufgebaut aus speziellen Komponenten A'a, A'b und A'c.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte Application No
PCT/EP 14784

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09D5/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | US 5 494 535 A (KELLER HARALD ET AL) 27 February 1996 (1996-02-27) claims 1-7 | 1-13 |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 05, 14 September 2000 (2000-09-14) & JP 2000 038540 A (CHUGOKU MARINE PAINTS LTD), 8 February 2000 (2000-02-08) abstract | 1-13 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

8 August 2003

Date of mailing of the International search report

18/08/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Glanddier, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/14784

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 5494535 | A | 27-02-1996 | DE 4409306 A1 | 21-09-1995 |
| | | | AT 175365 T | 15-01-1999 |
| | | | DE 59504710 D1 | 18-02-1999 |
| | | | EP 0672467 A1 | 20-09-1995 |
| | | | JP 8047666 A | 20-02-1996 |
| <hr/> | | | | |
| JP 2000038540 | A | 08-02-2000 | NONE | |
| <hr/> | | | | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte des Aktenzeichen
PCT/EP 4784

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09D5/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|---|--------------------|
| A | US 5 494 535 A (KELLER HARALD ET AL) 27. Februar 1996 (1996-02-27) Ansprüche 1-7 | 1-13 |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 05, 14. September 2000 (2000-09-14) & JP 2000 038540 A (CHUGOKU MARINE PAINTS LTD), 8. Februar 2000 (2000-02-08) Zusammenfassung | 1-13 |

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. August 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18/08/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Glanddier, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Patentzeichen

PCT/EP 02/14784

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 5494535 A | 27-02-1996 | DE 4409306 A1 | 21-09-1995 |
| | | AT 175365 T | 15-01-1999 |
| | | DE 59504710 D1 | 18-02-1999 |
| | | EP 0672467 A1 | 20-09-1995 |
| | | JP 8047666 A | 20-02-1996 |
| JP 2000038540 A | 08-02-2000 | KEINE | |